

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-334707

(43)Date of publication of application : 22.11.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
B01D 53/22  
B01D 71/32  
C08F214/18  
C08J 9/42  
H01B 1/06  
H01M 8/10  
// C08L 27:18

(21)Application number : 2002-050044

(71)Applicant : AUSIMONT SPA

(22)Date of filing : 26.02.2002

(72)Inventor : ARCELLA VINCENZO  
GHIELMI ALESSANDRO

(30)Priority

Priority number : 2001 MI20010383 Priority date : 26.02.2001 Priority country : IT

(54) POROUS HYDROPHILIC MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous hydrophilic membrane having a high water permeability and a high conductivity and can be used as a membrane for fuel cells.

SOLUTION: This porous hydrophilic membrane comprises a porous inert support on which an ionomer is deposited, and is characterized by having an ionic conductivity and a water permeability higher than 1 l/(h. m<sup>2</sup>. Atm).

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]It is the hydrophilic membrane of porosity which consists of support [inertness / porosity / in which an ionomer has deposited ]. Porous hydrophilic membrane this film's having ion conductivity and water permeability higher than 1 l/(h. m<sup>2</sup>.Atm) in an electrochemical cell, and an ionomer's being an amorphous gestalt and having a hydrophilic radical of a gestalt of acid.

[Claim 2]The film according to claim 1 which has fine pores which close gas selectively or thoroughly.

[Claim 3]The film according to claim 1 or 2 which has fine pores which close gas thoroughly including many quantity of an ionomer from about 30 % of the weight.

[Claim 4]The film according to claim 1 or 2 which has fine pores which close gas selectively including a small quantity of an ionomer from about 20 % of the weight.

[Claim 5]porous support --- fluoropolymers (par) --- desirable --- a film of any one statement of PTFE and claim 1-4 currently more preferably formed of biaxial-stretching PTFE.

[Claim 6]An ionomer is the polymer fluorinated (par) and they are preferred. - A film of any one statement of claim 1-5 which has SO<sub>3</sub>H and/or -COOH, and the equivalent that brings about the functionality of -SO<sub>3</sub>H, and an amorphous substance preferably.

[Claim 7]an ionomer --- : (A) --- monomeric unit; drawn from one or more [ containing at least one unsaturation ethylene ] fluorinated monomers

(B) a functional group which can be changed into a hydrophilic radical --- desirable - SO<sub>2</sub>F and/or - COOR, and -COF (here) R --- a C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> alkyl group or C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> aryl group --- it is --- it containing in quantity which gives the aforementioned equivalent, and, if functional groups are -SO<sub>2</sub>F and/or - COOR, and -COF. In the last film, the aforementioned functional group is preferred to a hydrophilic radical. - A fluorinated monomeric unit which is changed into SO<sub>3</sub>H and/or - COOH group;

A film given in \*\*\*\*\* claim 6.

[Claim 8]The film according to claim 7 as which a monomer by which a type (A) was fluorinated is chosen from the following : - Vinylidene fluoride (VDF);

- a perfluoro olefin of C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> --- desirable --- tetrafluoroethylene (TFE);

- Chloro-, bromo-, and/or an iodo-fluoroolefin of C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> like chlorotrifluoroethylene (CTFE) and bromotrifluoroethylene;

- CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f</sub> (par) fluoro alkyl vinyl ether (PAVE) (here, R<sub>f</sub> are C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> (par) fluoro alkyl for

example, trifluoromethyl, bromo difluoromethyl, and pentafluoro propyl);

- CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f</sub> perfluoro oxy alkyl vinyl ether (here, X is C<sub>1</sub> [ which has one or more ether groups ] - C<sub>12</sub> perfluoro oxy alkyl, for example, perfluoro, 2-propoxy-propyl).

[Claim 9]The film:- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F according to claim 7 or 8 as which a monomer by which a type (B) was fluorinated is chosen from the following;

- F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F [it is inside of a formula, X=Cl, F, or CF<sub>3</sub>, and is:n=1-10];

- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F;

- F<sub>2</sub>C=CF-Ar-SO<sub>2</sub>F [the inside of a formula and Ar are arylamine rings];

- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-COF;

- F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CFX-COF [it is inside of a formula, X=Cl, F, or CF<sub>3</sub>, and is:n=1-10].

[Claim 10]an ionomer --- formula:R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=CH-(CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub> --- among an m -CH=CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>(O)[type, m= 2-10 --- it is 4-8 preferably and,R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, and R<sub>6</sub>, a monomeric unit which is mutually the same or different and is drawn from a screw olefin of] which is an H or C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> alkyl group --- 0.01-5-mol % --- a film of any one statement of claim 1-9 to contain.

[Claim 11]A monomeric unit to which an ionomer is led from :- TFE;

- A monomeric unit drawn from CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F;

- A monomeric unit drawn from a screw olefin of formula (I);

- Iodine atoms like an end;

A film of any one statement of \*\*\*\*\* claim 1-10.

[Claim 12]A film of any one statement of claim 1-11 an amorphous ionomer indicates substantial crystalline lack to be.

[Claim 13]A film of any one statement of claim 1-11 in which an amorphous ionomer has desirable remains crystallinity lower than 1% lower than 5%.

[Claim 14](Par) A film of any one statement of claim 1-13 over which a fluorinated ionomer is constructing the bridge.

[Claim 15]A film of any one different statement of claim 1-13 from an ionomer by which an amorphous thing is used for a film including one or more amorphous or crystalline fluoropolymers (par).

[Claim 16](Par) The film according to claim 15 whose fluoropolymers are crystalline ionomer types.

[Claim 17]Use in an electrochemical cell of a film of any one statement of claim 1-16.

[Claim 18]Use for fuel cells of the film according to claim 17.

[Claim 19]Use of the film according to claim 18 which contains CO since a film of claim 4 is used in a fuel cell, pneumatic pressure higher than hydrogen pressure by the side of the anode is used by the negative pole side and hydrogen supplied arises from reforming.

[Claim 20](Par) Support of porosity currently formed of fluorinated polymer, And it is desirable. - It is a manufacturing method of a porous membrane of the hydrophilic nature of any one statement of claim 1-16 which consists of a fluorinated amorphous (par) ionomer containing a hydrophilic radical which has SO<sub>3</sub>H or -COOH functionality, methoda which consists of the following step --- one to 20% of the weight using a solution of an ionomer compound in a fluorinated organic solvent in concentration of 4 to 20% of the weight of a range preferably, (Par) support of porosity formed from fluorinated polymer --- a functional group of hydrolysis nature --- desirable - SO<sub>2</sub>F, -COOR, and -

COF (here) R --- a C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> alkyl group or C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> aryl group --- it is --- it being the fluorinated ionomer which it has (par), and, A step with which it impregnates until it obtains a film which has the fine pores substantially filled with an ionomer solution; which performs this being impregnated at temperature between 15 \*\* - 40 \*\* preferably between room temperature -120 \*\* --- it being 120-160 \*\* in temperature preferably, 50-200 \*\* of films impregnated such being given to heat treatment until a solvent is removed substantially and a transparent film is obtained substantially, and until a film becomes transparent substantially, Step a is repeated arbitrarily;

b) A step which processes a film obtained by a, strong inorganic desirable water alkali, i.e., base which dissociates thoroughly underwater, and changes a functional group into a -COO<sup>-</sup> group from -COOR and -COF basis preferably to -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> from -SO<sub>2</sub>F at a hydrophilic radical;

c) A step which obtains a fluorinated ionomer which processes a film obtained by b with inorganic strong acid, i.e., acid which dissociates thoroughly in solution, and is in a gestalt of hydrophilic nature with acidity (par);

d) A step arbitrarily processed with water at temperature of the range of 50 \*\* - 100 \*\* until a superfluous ionomer is removed and pH of wash water becomes neutrality, when repeated.

[Claim 21]A method according to claim 20 of having the desirable boiling point lower than 120 \*\* at ordinary pressure when a solvent is lower than 180 \*\* in Step a.

[Claim 22]A way according to claim 20 or 21 a strong base used in Step b is hydroxide of Ia fellows' metal.

[Claim 23]A method of any one statement of claim 20-22 that washing with water is performed until pH of wash water becomes neutrality at the last of Step b.

[Claim 24]A method of any one statement of claim 20-23 that a bridge is constructed over an ionomer by adding a cross linking agent to the impregnation solution a.

[Claim 25]A way according to claim 24 bridge construction takes place by adding a peroxide to an impregnation solution and operating it at temperature of 100-300 \*\*.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] High conductivity is shown, when this invention relates to the films and those manufacturing methods of hydrophilic nature, the permeability of gas far lower than the film which this film has high water permeability, gets wet easily with water, and has not got wet in the state where it got wet is shown and it uses as a film of a fuel cell or an electrolyte cell. The film of this invention consists of inertness porosity support based on the fluorinated polymer which consists of a fluorinated ionomer which has a  $-\text{SO}_3\text{H}$  basis preferably in more detail.

[0002] Since the film of this invention characterized with high water permeability closes that high water permeability obtains an improvement cell if it is possible, it is suitable for especially using, for example as proton exchange membrane in a fuel cell or a membrane reactor. In fact, one of the most important problems for the good function of a fuel cell is desiccation of the film by the side of the anode, and hydration of the excessive film from the negative pole side. The better permeability of the film to water makes it possible to reduce these faults. The water permeability with which the film has been improved makes it possible to obtain the low resistance over membranous proton transportation, and by extension, conductivity with a high film within a cell.

[0003] [Description of the Prior Art] not the object for fuel cells but the porous membrane for filtration is indicated to be in the advanced technology (U.S. Pat. No. 6,179,132) — they, Consisting of a porous perfluoro polymer group layer which has the surface thoroughly embellished by the perfluorocarbon copolymer coupled directly with the substratum, this perfluorocarbon copolymer has a basis of hydrophilic nature which contacts water and may get wet promptly. By the above-mentioned patent, it is indicated that a perfluoro polymer surface becomes hydrophilic nature, without [ without it spoils the inertness of a substratum, and ] reducing the porosity of a substratum intentionally. In order to acquire the perfluoro polymer surface which gets wet promptly with water, a copolymer deposits on perfluoro polymer from a water solution substantially. This surface that was changed by the above-mentioned patent in accordance with the method of a statement and that gets wet promptly, The surface given in the advanced technology changed by the perfluorocarbon polymer which deposited from the solution of water and an organic solvent or the solution of only an organic solvent differs in that it is said that the latter surface contacts water and does not get wet promptly. The surface changed according to the aforementioned advanced technology needs complicated pretreatment (an organic solvent or shearing) in order to make the surface get wet with water. The porous membrane of said patent does not show a dry (dewetting) phenomenon. The support surface by the aforementioned patent is not covered with coating, and is only changed. Although this film shows water permeability, since it does not show substantial ion conductivity by the examination which the artificer did, it cannot be used for a fuel cell.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Proton exchange membrane, for example, the thing for fuel cells, must show high proton exchange ability (conductivity) with high water permeability. It does not seem that it is suitable in the field of a car although the film used now shows sufficiently good conductivity to use at the factory where it is not moving based on Nafion (Nafion, registered trademark). Water permeability is lacking substantially. In order that proton transportation \*\*\*\*\*

may improve membranous conductivity, the film made thin is used. However, in order not to spoil membranous mechanical stability, membranous thickness cannot be made thinner than about 100 micro. Moreover, it must be taken notice of that the water permeability of these films is also very low. In order to make membranous thickness still thinner, the bipolar membrane to which the ionomer deposited on the carrier which guarantees mechanical stability is known. If it carries out like this, thickness can be made thinner than 100 micro. For example, the film of thickness thinner than 50 micro is obtained by using as support biaxial-stretching PTFE which has high porosity. However, these films have the fault that water permeability is lacking substantially, even in this case.

[0005] Permeability [ as opposed to gas in each available film for fuel cells ] is lacking substantially in conventional technology or a commercial scene (Gurley value (Gurley number) >10,000). Moreover, once it dries, these films are difficult to reproduce when especially thickness is large. This is a problem unsolved till today and makes functionality of the fuel cell difficult. Hydrogen with dramatically high purity is used for the fuel cell of conventional technology so that the electrode of a platinum base may not be degraded. In fact, since CO is included if hydrogen from reproduction (reforming) is used, platinum poison happens promptly. According to conventional technology, before using hydrogen from reproduction for a fuel cell, it must be purified from CO.

[0006] The necessity for available hydrophilic membrane of having the following character was sensed about the film for the fuel cells of conventional technology. : — Improved water permeability;

- Lack of a phenomenon with reproduction difficult after drying;
- Porosity to gas which can be adjusted;
- High conductivity within a cell;
- A possibility of operating from hydrogen (CO content) from reproduction, and having a higher electrode life [0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person found out that the above-mentioned technical problem was solvable by a film indicated below not to expect to a surprising thing again. One purpose of this invention is the hydrophilic membrane of porosity which consists of support [ inertness / porosity / in which an ionomer deposited ]. This film is characterized by having ion conductivity and water permeability higher than  $1 \text{ l/h. m}^2\text{-Atm}$  in an electrochemical cell, and; ionomer is an amorphous gestalt and has a hydrophilic radical of a gestalt of acid.

[0008] Water permeability can be made higher than  $500 \text{ l/h. m}^2\text{-Atm}$  in relation to regulation of membranous porosity more highly than  $100 \text{ l/h. m}^2\text{-Atm}$  more highly than  $10 \text{ l/h. m}^2\text{-Atm}$ .

[0009] Water permeability was put on a bottom of a cylinder of perpendicular determined according to the following examination. Have two or more holes 0.5 mm in diameter, and, [ whose water permeability is higher than  $500,000 \text{ l/h. m}^2\text{-Atm}$  ] Pour out 130 ml of distilled water which placed a film on a metal plate 36 mm in diameter, and; deionization carried out in metal cylinders, and; cylinder is closed, Pour in nitrogen, adjust internal pressure and four penetration experiments are conducted at 0.5, 1 and 1.5, and 2 atmospheres, respectively. A pressure is uniformly maintained between each experiment and it measures amount of water which operates it so that the upper part of water may finally remain on a film, measures a flow about the; rate of flow, i.e., each pressure, and is extracted per unit area of per; unit time and a film, and per unit pressure. Subsequently, an obtained flow and a corresponding pressure are shown in a chart, and a slope of a line (permeability is expressed) which passes along the starting point of a chart which gives a deviation the second [ a minimum of / an average of ] power to an experimental value is determined. A film of a PTFE base which is marketed from Go (Gore, registered trademark), Germany, which has a 0.2-micro hole (average pore size), and has a thickness of 40 micro and by which biaxial stretching was carried out, and Gore-Tex (Goretex, registered trademark) were used. This film is processed in accordance with a method of a method of U.S. Pat. No. 6,179,132, this invention, or a comparative example.

[0010] In support of inertness porosity, being distributed in a form with which an ionomer was covered on a wall which specifies an external surface top and a membranous gap was found out by this invention person. S.E. When quantity of an ionomer which forms covering is lower than about 20 % of the weight, as for M photograph, after processing by this invention shows that porous structure of support remains in the state of un-changing substantially. In a film using biaxial-stretching PTFE as support, an ionomer is distributed uniformly and homogeneously on all the single fibers which form support structure, and tubercles.

[0011]It is useful to control membranous porosity, for example, control a flow of gas, and they obtain to use hydrogen from reproduction, corresponding to application. So, as long as a permeable value is higher than the aforementioned limit, the porous membrane of this invention can have the fine pores with which it was closed selectively or thoroughly to gas. It depends for substance of a gas blockade on quantity of an ionomer which deposited on support. A gas blockade is measured according to ASTM0726-58, and is expressed as a Gurley value. When the Gurley value is higher than 10,000, a film is thoroughly blockaded to gas.

[0012]In order to obtain a porous membrane which has the fine pores with which it was thoroughly closed to gas, the film must contain an ionomer of more quantity than about 30 % of the weight. A porous membrane which has the fine pores with which it was selectively closed to gas contains an ionomer of a quantity smaller than about 20 % of the weight. The minimum quantity of an ionomer used for a film which closes gas selectively may be very low, and about 0.5 % of the weight may be sufficient as it. A film which has very high permeability contains 0.5 to 10% of the weight (support + ionomer) of an ionomer which deposited.

[0013]This invention person found out that a film with which it was closed selectively and thoroughly to gas was obtained, when an ionomer was for 20 to 30 % of the weight. According to uncombined theory, it is defined as this field being a transition region. A porous membrane of this invention which has fine pores with which it is not closed thoroughly shows high gas permeation nature, when a film has not got wet with water. When a film had got wet with water, it was found out that the permeability of gas decreases remarkably.

[0014]Becoming opaque was found out when a porous membrane with which it is not thoroughly closed to gas had not got wet. This film contacting water and becoming quite more transparent than a thing of a statement at conventional technology was found out by surprising thing.

[0015]It was found out by this invention person that a porous membrane which has fine pores with which it is not thoroughly closed to gas is beneficially used for a fuel cell to use hydrogen from reproduction. In this case, it is possible to make hydrogen (CO water content matter) from reproduction which lets a film which acts as a gas diffusion machine by operating a cell pass, moves the controlled amount of oxygen to a direction of the anode so that gas pressure (air) by the side of the negative pole may become higher than hydrogen pressure by the side of the anode, and is supplied to the anode flow backwards. Thus, oxygen reacts to carbon monoxide, preventing catalyst poison (for example, platinum) of a hydrogen electrode. This system is clearly better than a system of conventional technology which introduces oxygen into a fuel cell with reproduced hydrogen. By a film of this invention, an electrode has a clearly long life.

[0016]A film which has the fine pores with which it was thoroughly closed to gas can be used for a fuel cell when hydrogen from reproduction is not used, for example. High water permeability which has proton exchange ability these actually indicate combination of the following character to be, and of which improvement was done. If it is a material [inertness / porosity / which can give a mechanical property suitable for a film], it can use as porous support. more — desirable — the — chemical inertness — therefore (par), support of porosity based on fluoropolymers is used and a porous membrane of PTFE by which biaxial stretching was carried out still more preferably suitably is used.

[0017]An ionomer contained in a film is preferred. — It is the polymer which has  $\text{—SO}_3\text{H}$  more preferably and has  $\text{SO}_3\text{H}$  and/or  $\text{—COOH}$  functionality, and the equivalent that brings about an amorphous substance and which was fluorinated (par). : (A) which a desirable ionomer becomes from the following — monomeric unit; drawn from one or more [containing at least one unsaturation ethylene] fluorinated monomers

(B) a functional group which can be changed into a hydrophilic radical — desirable —  $\text{—SO}_2\text{F}$  and/or — COOR, and —COF (here)  $\text{R} \text{—} \text{C}_1 \text{—} \text{C}_{20}$  alkyl group or  $\text{C}_6 \text{—} \text{C}_{20}$  aryl group — it is — it containing in quantity which gives the aforementioned equivalent, and, if functional groups are  $\text{—SO}_2\text{F}$  and/or — COOR, and —COF, In the last film, the above-mentioned functional group is preferred to a hydrophilic radical. — Fluorinated monomeric unit which is changed into  $\text{SO}_3\text{H}$  and/or — COOH group;

[0018]Preferably, a monomer by which a type (A) was fluorinated is chosen from the following. : — Vinylidene fluoride (VDF);

— a perfluoro olefin of  $\text{C}_2 \text{—} \text{C}_8$  — desirable — tetrafluoroethylene (TFE);

— Chloro-, bromo-, and/or an iodo-fluoroolefin of  $\text{C}_2 \text{—} \text{C}_8$  like chlorotrifluoroethylene (CTFE) and bromotrifluoroethylene;

—  $\text{CF}_2\text{=CFO-R}_p$  (par) fluoro alkyl vinyl ether (PAVE) (here,  $\text{R}_p$  are  $\text{C}_1 \text{—} \text{C}_8$  (par) fluoro alkyl, for example, trifluoromethyl, bromo difluoromethyl, and pentafluoro propyl);

—  $\text{CF}_2\text{=CFOX}$  Perfluoro oxy alkyl vinyl ether (here, X is  $\text{C}_1$  [which has one or more ether groups] —  $\text{C}_{12}$  perfluoro oxy alkyl, for example, perfluoro, 2-propoxy-propyl).

[0019]—  $\text{F}_2\text{C=CF—O—CF}_2\text{—CF}_2\text{—SO}_2\text{F}$  as which a monomer by which a type (B) was fluorinated is preferably chosen from the following one or more things;

—  $\text{F}_2\text{C=CF—O—[CF}_2\text{—CXF—O]}_n\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—SO}_2\text{F}$  (here, it is  $\text{X=Cl, F, or CF}_3$ , and  $n=1\text{—}10$ );

—  $\text{F}_2\text{C=CF—O—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—SO}_2\text{F}$ ;

—  $\text{F}_2\text{C=CF—Ar—SO}_2\text{F}$  (here, Ar is an arylamine ring);

—  $\text{F}_2\text{C=CF—O—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—COF}$ ;

—  $\text{F}_2\text{C=CF—O—[CF}_2\text{—CXF—O]}_n\text{—CF}_2\text{—CFX—COF}$  [which is  $\text{X=Cl, F, or CF}_3$  and  $n=1\text{—}10$  here.];

[0020]An ionomer by which this invention was fluorinated a monomeric unit drawn from a screw olefin of a following formula  $0.01\text{—}5\text{—mol } \%, \text{R}_1\text{R}_2\text{C=CH—(CF}_2\text{)}_m$  which can be contained arbitrarily — among an m —  $\text{CH=CR}_3\text{R}_6$  [type, m — = — two — ten — desirable — four — eight — it is —; — R — one — — R — two — — R — — five — — six — — mutual — being the same or different — H — or — — C — — one — — C — — five — — an alkyl group — it is —]

[0021]If formula (I) which has the number of unsaturations higher than a unit as comonomer of a screw olefin is introduced, since it has the purpose of constructing a bridge beforehand in an ionomer between polymerizations of this comonomer, it is advantageous. When a screw olefin is introduced, there is an advantage of increasing the length of a main chain which forms the last reticle (reticule).

[0022]The ionomer which covers a wall of a gap of support and which was fluorinated (par) can construct a bridge arbitrarily. This is useful although membranous porosity is controlled. In fact, bridge construction permits an increase in quantity of an ionomer which covers a wall of support. As for an ionomer by which this invention was fluorinated, in a fuel cell, using with a gestalt which constructed the bridge is preferred. Bridge construction may take place either an ion pathway or a radical course. Intermingled bridge construction may also be adopted. The ionomer must contain a radical attack part, happening according to a peroxy course is preferred. The ionomer must contain a radical attack part, iodine, and/or a bromine atom in the reason at least at the end of polymers in a chain. Radical crosslinking may happen also on a carbon atom of a screw olefin, when an ionomer contains the unit concerned.

[0023]Bridge construction of an ionic form takes place in accordance with a method of a publicly known ionomer conventionally. For example, a cross linking agent which permits a reaction between two  $\text{—SO}_2\text{F}$  bases is added to sulfonic acid type ionomer bridge construction. Please refer to WO99/38897. Monomeric unit drawn from — TFE which a fluorination ionomer over which this invention constructed the bridge becomes from the following preferably;

— Monomeric unit drawn from  $\text{CF}_2\text{=CF—O—CF}_2\text{—CF}_2\text{—SO}_2\text{F}$ ;

— Monomeric unit drawn from a screw olefin of formula (I);

— Iodine atoms like an end.

[0024]Introduction into a chain of a thing like iodine and/or a bromine atom, (as [indicate] / to U.S. Pat. No. 4,035,565 and U.S. Pat. No. 4,694,045 / for example, J) Bromo- and/or an iodo-olefin which have a carbon atom of 2-10, Or (as [indicate] / to U.S. Pat. No. 4,745,165; U.S. Pat. No. 4,564,662, and the European Patent No. 199,138 J) like iodo- and/or bromofluoro alkyl vinyl ether, Bromination and/or "cure site" (cure-site) comonomer by which iodination was carried out, it can carry out, when a content of "cure site" comonomer in a final product usually adds to a reaction mixture in quantity which serves as the range of 0.05-2 mol to 100 mol of other basic monomeric units.

[0025]It combines with cure site comonomer as substitution, and is iodination and/or a brominated chain transfer agent, for example, a formula.  $\text{R}_f(\text{I})_x(\text{Br})_y$  (here)  $\text{R}_f$  is fluoro alkyl or (par) a fluoroalkoxy alkyl group which has a carbon atom of 1-8 (par), and, on the other hand, x and y, End iodine and/or a

bromine atom can be introduced by adding a compound of being an integer between 0-2 to a reaction mixture on conditions of  $1 < x+y < 2$  (for example, refer to United States patent 4,243,770th and U.S. Pat. No. 4,943,622). According to U.S. Pat. No. 5,173,553, iodine and/or a star's picture of alkali or alkaline-earth metals can also be used as a chain transfer agent.

[0026]As for radical type bridge construction, it is preferred to use at least for a unit of a screw olefin of formula (I) and an end of a polymers chain an ionomer containing iodine. For example, when an ionomer is a sulfonic acid type, a bridge can be constructed according to a radical course at temperature of the range of 100 °C - 300 °C with the type of a peroxide used by adding a suitable peroxide which can generate a radical with heating. Generally, quantity of a peroxide is 0.1 to 10% of the weight of a range to polymer : to which the following are mentioned in them. For example, di-tert-butyl peroxide. And 2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy dialkyl peroxide; like hexane - dicumyl peroxide; -- dibenzoyl peroxide; -- di-tert-butyl par benzoate; -- di-1,3-dimethyl-3-(tert-butylperoxy) butylcarbo NETO. A system of other peroxy acids is indicated to the European Patent No. 136,596 and the European Patent No. 410,351, for example.

[0027]Before constructing a bridge, the following to (a) polymer which can be added 0.5 to 10 % of the weight, Preferably Bridge construction auxiliary agent [ of quantity of 1 to 7% of the weight of a range ], : to which the following are mentioned in these. Triaryl cyanurate; Triaryl isocyanurate. (TAIC); Tris. (Diaryl amine)-s-triazine; Triaryl phosphite; N,N'-diallyl- acrylamide; N,N'-N', a N'-tetraallyl-malonamide; Tori vinyl-isocyanurate; 2,4,6-Tori vinyl-methyl trisloxane; N,N'-bisallyl bicyclobut 7-\*\*\*\*- succinimide, (BOSA); a screw olefin of formula (I), triazine;

To polymer, preferably one to 15% of the weight (b) 2 to 10% of the weight of a range. For example, weak acid like carbo NETO, an oxalate, or phosphite arbitrarily, for example, are chosen from a divalent metalated oxide or hydroxide like Mg, Zn, Ca, or Pb;

(c) The usual additive agent of others, such as a thickener, colorant, an anti-oxidant, and a stabilizing agent;

(d) Are inorganic matter or they are a polymer reinforcing filler and PTFE which can become fibril arbitrarily preferably, a bulking agent -- desirable -- 10 - 100 nm -- it has a size of 10 - 60 nm more preferably.

[0028]When iodine or a bromine atom exists in polymer, it is desirable to decrease iodine and bromine which remain in a culmination of bridge construction, or to remove. Heat treatment or a chemical treatment can perform this. Bridge construction of an ionic form is performed in accordance with a publicly known method with the conventional ionomer art. For example, a cross linking agent which permits a reaction between two -SO<sub>2</sub>F bases is added to bridge construction of a sulfonic acid type ionomer. Please refer to the patent application WO 99/No. 38897. The essential feature of this invention is that an amorphous ionomer is used so that all the fine structures that form fine pores of support can be covered to homogeneity.

[0029]An amorphous ionomer means that there is no crystallinity substantially. That is, 18 degrees must lack a peak by 2 theta in X-ray diffraction analysis. According to this invention, existence of desirable remains crystallinity lower than 1% lower than 5% is permitted. Anyway, water permeability is not lower than the aforementioned limit. In this case, crystallinity is calculated as shown in an example.

[0030]As there is generally much quantity (low equivalent of an ionomer (equivalent weight)) of a sulfonic group which exists in a polymer chain, when it applies to electrochemistry, an effect of an ionomer becomes better in respect of ion exchange capacity. This parameter is meaningful also in respect of improved catalytic activity in catalyst application, when a film is used for catalytic reaction (film reaction). This viewpoint to one important parameter is the equivalent of an ionomer. As the equivalent is low, percent of a basis of ionicity which exists during a chain becomes higher. So, since an ionomer which has the low equivalent brings about an application effect excellent in them, it is preferred.

[0031]In addition to bridge construction as shown above, membranous porosity is controllable also by adding one or more fluoropolymers (par) to a film composition thing. Amorphous or crystalline fluoropolymers (par) are mentioned and an amorphous thing differs from an ionomer of a film of this invention. An amorphous example is fluorocopolymer like TFE / (par) fluorovinyl ether, TFE/VDF/HFP, and/or (par) fluoro vinyl ether copolymer (par). Examples of a crystalline thing are

PVDF, PFA, MFA, FEP (refining may be arbitrarily carried out by vinyl ether), and PTFE. Desirable things crystalline ionomer type are fluoropolymers (par).

[0032]When used for the fuel cells to which a film of this invention is higher than a room temperature, and carries out operating at high temperatures of [ up to 150 °C ], an ionomer by which this invention was fluorinated is preferably used with a gestalt which constructed the bridge, and Step d of an after-mentioned method is performed. When a film of this invention is used at a room temperature or a lower temperature, Step d of an after-mentioned method is arbitrary. A film with which it was closed is used for reverse osmosis as a semipermeable membrane.

[0033]Porosity support in which the further purpose of this invention was formed of polymer fluorinated (par), and a hydrophilic radical is included -- it has -SO<sub>3</sub>H or -COOH functionality preferably. It is a manufacturing method of a porous membrane of hydrophilic nature which consists of a fluorinated amorphous (par) ionomer : which this method becomes from the following step -- a - one to 20% of the weight using a solution of an ionomer compound in a fluorinated organic solvent in concentration of 4 to 20% of a range preferably, (Par) support of porosity formed of fluorinated polymer -- a basis of hydrolysis nature -- desirable - SO<sub>2</sub>F, -COOR, and -COF (here) R -- an aryl group of an alkyl group of C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> or C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> -- it is -- it being the fluorinated ionomer which it has (par), and, it is a step with which it impregnates until it obtains a film which has the fine pores substantially filled with an ionomer solution, and 50-200 °C is 120-160 °C in temperature preferably about; which performs this being impregnated at temperature between 15 °C - 40 °C preferably with temperature between room temperature -120 °C, thus an impregnated film. Step a is arbitrarily repeated until; film given to heat treatment until a solvent is removed substantially; a transparent film is obtained substantially becomes transparent substantially;

b) Step which processes a film obtained by a, strong inorganic desirable water alkali, i.e., base which dissociates thoroughly underwater, and changes a functional group into a -COO<sup>-</sup> group from -COOR and -COF basis preferably to -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> from -SO<sub>2</sub>F at a hydrophilic radical;

c) Step which obtains a fluorinated ionomer which processes a film obtained by b with inorganic strong acid, i.e., acid which dissociates thoroughly in solution, and is in a gestalt of hydrophilic nature with acidity (par);

d) A step arbitrarily processed with water at temperature of the range of 50 °C - 100 °C is arbitrarily repeated until a superfluous ionomer is removed and pH of wash water becomes neutrality.

[0034]In Step a, a fluorinated organic solvent is the shown concentration and must dissolve a fluorinated ionomer thoroughly. Examples of such a solvent are methyl perfluoro butyl ether,

perfluorohexane, and perfluoro heptane. The solvent in Step a must have the desirable boiling point lower than 120 °C lower than 180 °C by ordinary pressure.

[0035]A film becomes opaquely or transparent at the last of Step a. This is dependent on viscosity, impregnating temperature, and heat treatment temperature of a solution. Step a is repeated once or more until a transparent film is obtained.

[0036]In Step b, a strong base is hydroxide of la fellows' metal preferably. Generally, temperature that conversion of an ionomer functional group quick enough is obtained is adopted. It depends on concentration of a base, and character of a functional group of an ionomer for temperature adopted at Step b. For example, in the case of a fluorinated ionomer which has -SO<sub>2</sub>F functionality (par), 20 °C - 80 °C of temperature of the range of 50 °C - 80 °C is preferably adopted so that processing time may generally turn into 2 to 4 hours.

[0037]The ionomer must not show a basis of functionality which is not hydrolyzed any longer to the last of Step b. A functional group of an ionomer. -- When it is SO<sub>2</sub>F, it must be checked that there is no -SO<sub>2</sub>F basis. This can be investigated with IR spectroscopy (signal of a -SO<sub>2</sub>F basis in 1470 cm<sup>-1</sup>), for example. When processing with a strong base is performed about an ionomer which has -

COOR functionality, hydrolysis of ester is a method publicly known to a person skilled in the art, and it is performed until -COOR basis disappears. At the last of Step b, rinsing is preferred until pH of wash water becomes neutrality.

[0038]In Step c, a basis [ chloridation / a basis ] replaces a corresponding acid radical thoroughly by processing with strong acid. This is the sodium solution which diluted moderately and was titrated,

and is performed by sometimes titrating a film. Although temperature of Step c is not strict, it is preferred to operate it at a room temperature. Strong acid used ordinarily is  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , and  $\text{HNO}_3$ . It is preferred to perform Step d at the last of Step c until wash water is set to neutral pH. Even if it repeats washing with water, membranous weight is still constant and an ionomer is not actually emitted any longer. Usually, this processing is performed for about 5 minutes to 4 hours.

[0039]A film obtained by a method of this invention shows a uniform tunic substantially in an inside of porosity support, and all the external surfaces as mentioned above. Quantity of an ionomer which remains in a form of a tunic is lower than about 20% to full weight of ionomer + support, and is usually about 5 to 10%. Such a porous membrane shows the maximum water permeability. In a culmination of Step d, a film of this invention is transparent, while having got wet with water. If a film is neglected in the atmosphere, it will dry quickly (for several minutes) and will become opaque. With this gestalt, a film is gas permeation nature remarkably. However, if a film opaque for not having expected contacts water, it will become transparent again extremely for a short time. So, a film of this invention does not show a drying phenomenon as mentioned above.

[0040]Although it is arbitrary, when a bridge must be constructed over an ionomer at Step a, a cross linking agent (a) is added by impregnation solution of Step a (refer to above). For example, a peroxide and a bridge construction auxiliary agent are added to bridge construction with a peroxide at an ionomer which has a radical attack site (refer to above). This bridge construction is performed at temperature of 100 °C – 300 °C after the impregnating step a. For example, to which bridge construction may take place in oven in which heat treatment is performed as indicated by Step a. Or a film is pinched between two PTFE sheets which have a thickness of about 100 micro, respectively, and it carries out in autoclave sealed at which constructs a bridge in a film under application of pressure at temperature of 100 °C – 300 °C, or the temperature. In a culmination of bridge construction, if a film is not transparent, Step a (bridge construction is included) will be repeated. When bridge construction is adopted at Step a, heat treatment which is performed after a bridge construction step in this case and which was shown in the last of Step a is arbitrary. With bridge construction, quantity of a superfluous ionomer removed at Step d decreases.

[0041]A film produced by constructing a bridge shows water permeability lower than porous water permeability, and this is dependent on essence of bridge construction. A film with which it was thoroughly closed to gas as a limit is obtained. However, such a film with which it was closed by not expecting to gas also shows outstanding water permeability higher than the aforementioned value. Membranous porosity and by extension, water permeability may be controlled by a bridge construction process. When porous control is performed by addition of amorphous or crystalline fluoropolymers (par) without being based on bridge construction, fluoropolymers (par) dissolved into a solvent are added in a culmination of Step d. A publicly known method is adopted with advanced technology. For example, if fluoropolymers (par) are the crystalline ionomers as an impregnation solution, an aqueous alcohol solution from which alcohol was removed may be preferably used before being impregnated. Refer to U.S. Pat. No. 6,179,132. It can use for a RICHIRUMU cell that fine pores with which it was closed selectively and a hydrophilic functional group which is in a gestalt of a salt preferably, for example, a porous membrane which has  $\text{SO}_3\text{Li}$ , manufacture an electrode and a separator for electrochemical application, for example.

[0042]The following examples explain this invention for the nonrestrictive purpose.

[Example 1]A membranous permeable determination — it supports with the porous metallic plate which has a hole 0.5 mm in diameter, and a film is set at the bottom of a vertical cylinder. The above-mentioned board has permeability higher than a diameter of 36 mm, and 500,000 l/h.  $\text{m}^2\text{Atm}$ . Resistance of as opposed to the flow of water in the permeability of a metal plate seems so, not to be worth serious consideration to membranous it. It is completely even, and a film is put on the right place in a measuring device so that it may not be pressed by the pressure applied. 130 ml of distilled water which carried out deionization is poured out on the film of a metal cylinder. A cylinder is sealed and internal pressure is adjusted by supply of nitrogen. A pressure is read by a manometer and it maintains uniformly with the value beforehand defined using the pressure reducer. The water which penetrated the film is collected into the container placed under the cylinder. In order to avoid membranous drying, it is operated so that 30 ml of water may remain on a film in the culmination of an experiment. The weight and the spent time of collected water determine the rate of flow. A flow is

broken by area of porosity barrier membrane, and the rate of flow is determined. It measures by 0.5 respectively corresponding to 50Kpa, 101Kpa, 150KPa, and 202KPa, 1 and 1.5, and 2Atm. It measures, while the film is operating by the stationary state (i.e., when the pressure concerning the flow and fluid of water is considered to be a fixed value a certain time). Subsequently, the capacity collected about unit membrane area and unit pressure in water permeability, i.e., unit time, is determined. This parameter is determined by calculating the slope of a line obtained by the report of courtesy Hendaye Agram of flow-rating-pressure correlation. ; which calculates the slope of a line which passes the diagrammatic starting point — it gives a deviation the second [ a minimum of / an average of ] power to the experimental value of the flow measured by the pressure of 0.5, 1 and 1.5, and 2Atm.

[0043]The penetrable Gurley examination to the penetrable determination (Gurley value) air to air lets the film which has the surface of  $6.45\text{ cm}^2$  (one square inch) pass, and measures in a second time required to acquire the flow of 100 ml of air under the pressure equivalent to the pressure applied with a 12-cm column of water. Measurement is performed in a Gurley type porosimeter (ASTM D726-58). A sample is fixed on the cylinder of a device and it fixes between sealing plates. Subsequently, a cylinder is taken down slowly. Time (second) required to emit the above-mentioned air content through a film is recorded using the automatic chronometer linked to a photoelectric cell. This time is shown as a Gurley value.

[0044]The quantity of the ionomer which exists in the sample of the quantity of the ionomer in the film of this invention by which a determination examination is done is calculated by carrying out weighing of the membranous first weight, and getting to know it.

[0045]By the wooden floor of the steel of two sheets covered with PTFE in the sample which has a thickness of 0.3 mm using the suitable template, the crystalline determination compound of an ionomer is 250 \*\*, and is prepared by fabricating applying a 16,000-kg load for 1 minute. A sample is cooled promptly, and 2nd processing is carried out so that thickness may be further lowered under the above-mentioned conditions. Finally, a sample is slowly cooled in a force piston machine.

[0046]A sample is analyzed by X-ray diffraction and an ionomer checks whether the crystalline peak identified by the peak in 18 degrees in 2 theta is shown. The ionomer is amorphous if there is no crystalline peak. According to this invention, it is considered that the ionomer which shows a crystalline degree lower than 5% is also amorphous. The percent of this crystalline degree is calculated by the percent ratio between the peak areas in the peak area in 18 degrees, 18 degrees, and 16.5 degrees. : [0047]

[Equation 1]

$$A_{18}^* \div A_{16.5}^* \times 100$$

$$A_{18}^* \div A_{16.5}^*$$

:  $A_{18}^*$  \*\* is a peak area in 18 degrees in 2 theta here,  $A_{16.5}^*$  \*\* is a peak area in 16.5 degrees, and it identifies an amorphous phase. Since two peaks had lapped selectively, although each area is calculated, the Lorenz (Lorentz) curve was used.

[0048]The following reactant is introduced into the autoclave of 2 l. of preparation of the ionomer as for which 1 Eq of examples have 461 g/eq. : - Demineralized water 850 ml.

- Formula  $\text{F}_2$  Monomer of  $\text{O}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  74g.

- Following formula :  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_3)_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  (among a formula) 5-% of the weight solution of the fluoropoly oxyalkylene which has the acid end group [ chloridation / the end group / with ammonia ] which has  $n/m=10$  and has the average molecular weight 527 240g.

- Solution of move agent 33 capacity % in which iodination of the formula  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  in a perfluoro polyether solvent and Galden (Galden, registered trademark) D02 was carried out 13 ml;

- Solution of screw olefin 1.5 capacity % of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in a perfluoro polyether solvent and Galden (registered trademark) D02 2 ml.

[0049]The mixture maintained under churning at 700 rpm is heated at 80 °C. Subsequently, 50 ml of solution of the 8-g/l concentration of ammonium persulfate (APS) is introduced into autoclave. TFE is introduced and a pressure is made into 6 absolute pressure (606KPa). A reaction starts in 2 minutes. TFE is introduced and a pressure is maintained to 6 absolute pressure. Between polymerizations, 19 g of sulfonyl monomers of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ , And 2 ml of screw

olefin 1.5 capacity % solutions of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in solvent Galden (registered trademark) D02 are added to the 9g each division into equal parts of introduced TFE. The whole quantity of TFE introduced into the reactor is 180g. A reaction is suspended 221 minutes after a start by loosening churning, cooling a reactor and discharging TFE. The generated latex has 25% of the weight of solid content. Latex is frozen and solidified, polymer is separated from a mother liquor, and it dries at 100 °C under ordinary pressure for 16 hours. TFE 75.5% and sulfonic acid monomer 24.5% at which the presentation of the copolymer determined by NMR is equivalent to the equivalent of .588g /, and eq which is the following mole percent. The content weight of the iodine in an ionomer measured by fluorescence X rays (XRF) is 0.55%. Since this ionomer does not show a crystalline peak by X-ray analysis, it is amorphous.

[0050] 1.32 g of ionomers obtained in preparation examples 1 of the film for the fuel cells containing 23 % of the weight of amorphous ionomers of example 2 Example 1 which constructed the bridge are dissolved in 26 g of methyl perfluoro butyl ether (HFE(registered trademark)7100). Although PTFE of the porosity set on the PTFE frame which has 40 micrometers in thickness, an average pore size of 0.2 micrometer, and the weight of 87 mg, and has 60 mm in inside diameter is immersed, the above-mentioned ionomer solution is used. 1 ml of ionomer solutions uniformly distributed to all the membranous surfaces have deposited to each of membranous both sides. After evaporating a solvent selectively in the atmosphere, a film is moved to a 140 °C stove for 4 minutes. The step of these immersion and solvent evaporation is repeated twice. A film becomes transparent.

[0051] Subsequently, RUPEROXKUSU (Luperox)101 [2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane] 6.8g, 0.6 ml of mixtures of the cross linking agent produced by mixing 14.9g of screw olefins of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  and HFE7100 [ 63.9g ] are deposited to each membranous field — it; ranks second and a mixture is diluted with HFE7100 in capacity 10 times. After evaporating a solvent selectively with air, a film is placed between the compression plates of two sheets, and it puts for 15 minutes at 170 °C in a sealing metal vessel so that evaporation may prevent a cross linking agent from being removed. A film is taken out from a frame after a bridge construction process. It becomes transparent and the weight is 330 mg.

[0052] Activate a film, namely, a film at 70 °C among the 10-% of the weight solution of KOH. 4 time processings are carried out, sulfonyl group  $\text{SO}_2\text{F}$  of polymer is changed into sulfonic group  $\text{SO}_3\text{H}$ , and, subsequently it washes in demineralized water, and subsequently 4 time processings are carried out at a room temperature among 20% of the weight of HCl solution, and, finally demineralized water washes. Subsequently, a film continues being immersed at 85 °C into demineralized water for 1 hour, and it dries at 100 °C among a stove. A film is 113 mg in weight and contains 26 mg of ionomers equivalent to 23% of film weight. It is transparent at dryness.

— Gurley number: >10,000s— Water permeability : 25l/(h. m<sup>2</sup>.Atm) [0053] A film is examined with the fuel cell which has the activity area of 10 cm<sup>2</sup> by 75 °C of determination of the performance of the film of Example 2 in example 3 fuel cell, and humidifies the gas operated and introduced with hydrogen and air of 2.5 absolute pressure in two electrodes at 80 °C. The densities of the current sent out measured on 0.7 and the voltage of 0.6 volt are 0.37A/cm<sup>2</sup> and 0.85A/cm<sup>2</sup>, respectively. [0054] Preparation of the crystalline ionomer which has example 4 (comparison) equivalent 748 g/eq — - : formula introduces the following reactant into 22 l of autoclave — demineralized water 15l; - Formula F<sub>2</sub> 480g of monomers of  $\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;

- It has microemulsion 518g— type:  $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  (it is n/m=10 here) of the fluoropoly oxalkylene produced by mixing the following beforehand, 160.8g of fluoropoly oxalkylene which has the acid end group [ chlorination / the end group / with ammonium ] which has the average molecular weight 527;

- The perfluoro polyether oil and Galden (registered trademark) D02 which have the average molecular weight 450 and which are formula  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  (it is n/m=20 here) 93.2 g.

- Water 264.2g [0055] The mixture maintained under churning at 540 rpm is heated at 75 °C. Subsequently, 10 ml of solution of 15 g/l of ammonium persulfate (APS) concentration is introduced into autoclave. TFE is introduced and a pressure is made into 12 absolute pressure (1212KPa). A reaction starts in 6 minutes. TFE is introduced and a pressure is maintained to 12 absolute pressure.

80 g of sulfonyl monomers of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  are added to the 107g each division into equal parts of supplied TFE during a polymerization. The whole quantity of TFE supplied to the reactor is 2140g. A reaction is suspended 318 minutes after a start by loosening churning, cooling a reactor and discharging TFE. The generated latex has 18% of the weight of a solid content. This latex is solidified in 1M nitric acid solution, and the obtained congelation is washed until wash water becomes neutrality.

[0056] Thus, the obtained polymer is carried out like Example 1, and it is activated. Thus, in the Example 1, the obtained several gs polymer is carried out like a statement, and is titrated. An ionomer has the equivalent of 748 g/eq. An ionomer has 11% of crystallinity.

[0057] According to instruction of the preparation European Patent application No. 1,004,615 of the film for fuel cells containing 22 % of the weight of crystalline ionomers of the example 5 (comparison) comparison example 4, the polymer obtained in comparison example 4 is dissolved by 5% of the weight of concentration into the mixture formed by weight ratio 85 / 11.6/3.4 with methanol, water, and fluoropoly ether (H-Galden (registered trademark) B class). Since the porosity PTFE film set on the PTFE frame which has 40 micrometers in thickness, an average pore size of 0.2 micrometer, and the weight of 82 mg, and has 60 mm in inside diameter is immersed, the ionomer solution prepared as mentioned above is used. A film is immersed in the solution prepared above and it places into a stove for 5 minutes at 140 °C. The dry film is 105 mg in weight. That is, it contains 23 mg of ionomers equivalent to 22% of film weight. It becomes transparent by dryness.

— Gurley number: >10,000s— Water permeability : It does not measure. [0058] In the fuel cell which has the activity area of 10 cm<sup>2</sup> and humidifies the gas operated and supplied with hydrogen and air of 2.5 absolute pressure in two electrodes at 80 °C, a film is examined by 75 °C of determination of the performance of the film of the comparison example 5 in example 6 (comparison) fuel cell. The densities of the current sent out measured on 0.7 and the voltage of 0.6 volt are 0.21A/cm<sup>2</sup> and 0.52A/cm<sup>2</sup>, respectively. So, this current density is lower than about 40% respectively in 0.7 and 0.6 volt of both as average value.

[0059] Preparation of the ionomer as for which 7 Eq of examples have 524 g/eq — : which introduces the following reactant into 2 l of autoclave — demineralized water 850ml;

— Formula  $\text{CF}_2=$  Monomer of  $\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  74g;

— Formula :  $\text{CF}_2$  It has  $\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$  (it is n/m=10 here), 5-% of the weight solution 240g of the fluoropoly oxalkylene which has the acid end group [ chlorination / the end group / ammonium ion ] which has the average molecular weight 527;

— 6.5 ml of 33-% of the weight solutions of a move agent in which iodination of the formula  $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$  in a perfluoro polyether solvent and Galden (registered trademark) D02 was carried out;

— 2 ml of 1.5 capacity % solutions of the screw olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in a perfluoro polyether solvent and Galden (registered trademark) D02.

[0060] The mixture maintained under churning at 700 rpm is heated at 60 °C. Subsequently, 50 ml of solution of the 16-g/l concentration of ammonium persulfate (APS) is introduced into autoclave. TFE is introduced and a pressure is made into 5 absolute pressure (505KPa). A reaction starts in 4 minutes. TFE is introduced and a pressure is maintained to 5 absolute pressure. Between polymerizations, 17 g of sulfonyl monomers of formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ . And 2 ml of screw olefin 1.5 capacity % solutions of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  in solvent Galden (registered trademark) D02 are added to the 8g each division into equal parts of supplied TFE. The whole quantity of TFE supplied to the reactor is 160g. A reaction is suspended 298 minutes after a start by loosening churning, cooling a reactor and discharging TFE. The generated latex has 25% of the weight of a solid content. This latex is frozen and solidified, polymer is separated from a mother liquor, and it dries at 100 °C under ordinary pressure for 16 hours. TFE 70.9% and sulfonic acid monomer 29.1% whose polymer presentation determined as mole percent by NMR is as follows. This is equivalent to the equivalent of 524 g/eq. The content of iodine in the ionomer measured with fluorescence X rays (XRF) is 0.30 % of the weight. Since a crystalline peak is not accepted by X-ray analysis, this ionomer is amorphous.

[0061] 29.9 g of ionomers which have preparation equivalent 524 g/eq of the porous membrane which is amorphous.

contains the amount of ionomers of Example 7 in a quantity equal to 813 % of the weight of examples, and which constructed the bridge are dissolved in 433 g of methyl perfluoro butyl ether (HFE7100).

The ionomer solution obtained above is used for that of \*\* which immerses the PTFE film of the porosity set on the PTFE frame which has 40 micrometers in thickness, the porosity (average pore size) of 0.2 micrometer, and the weight of 111 mg, and has 60 mm in inside diameter. A film is immersed in the above-mentioned solution and deposited to each near field. Subsequently, a film is vertically set for several seconds, a superfluous immersion solution is removed from the surface, and it places into a stove for 5 minutes at 100 \*\*. An immersion step including the process in a stove is repeated twice, and a transparent film is obtained.

[0062]Subsequently, RUPEROKKUSU 101 (2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane) 6.8g, 1.6 ml of mixtures of the cross linking agent produced by mixing 14.9g of screw olefins of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$  and HFE7100 [ 63.9g ] are deposited to each membranous field --- it; ranks second and a mixture is diluted with HFE7100 in capacity 10 times. After evaporating a solvent selectively with air, a film is placed between the compression plates of two sheets, and it puts for 15 minutes at 170 \*\* in a sealing metal vessel so that evaporation may prevent a cross linking agent from being removed. After a bridge construction process, a film is taken out from a frame. It becomes transparent and is 429 mg in weight. A film is carried out like a statement in the Example 2, and it is activated. Subsequently, a film continues being immersed at 85 \*\* into demineralized water for 1 hour, and it dries at 100 \*\* among a stove. A film is 128 mg in weight. That is, it contains 17 mg of ionomers equivalent to 13% of film weight (support + ionomer). If it becomes white and gets wet with water in dryness, it will become transparent.

- Gurley number: >232s- Water permeability : 350l/(h. m<sup>2</sup>.Atm) [0063]A film is examined in the fuel cell which humidifies the gas which has the activity area of 10 cm<sup>2</sup> by 75 \*\* of determination of the performance of the film of Example 8 in example 9 fuel cell, operated with hydrogen and air of 2.5 absolute pressure in two electrodes, and was supplied at 80 \*\*. The current densities which were measured on 0.7 and the voltage of 0.6 volt and which are sent out are 0.21A/cm<sup>2</sup> and 0.57A/cm<sup>2</sup>, respectively.

[0064]this film has lower ionomer content (by the film of the comparison example 6, an ionomer content is 22%) --- to gas, if based on the Gurley examination, although it is porosity, in two examined voltage, it is equal to the thing of the film of the comparison example 6, or current density higher than it is shown. Although according to conventional technology substantial gas impermeability must be guaranteed and a larger Gurley number than 10,000 must so be given in order for a film to function with a fuel cell, the above-mentioned phenomenon is a surprising thing. The density of the current used and sent out with the fuel cell in the film of this example shows that a film improves an action more rather than the thing of the comparison example 6 which has a very high Gurley number under an operating condition. So, the film of this example is gas impermeability substantially in a fuel cell under an operating condition.

[0065]

[Effect of the Invention]By using this as a film for fuel cells, hydrogen containing CO conventionally used as catalyst poison can also be used for the film of this invention as gas supplied to a fuel cell, and, moreover, it can make the life of an electrode longer than the conventional film. Therefore, the film of this invention can be used for manufacturing the electrode and separator which are applied to electrochemistry.

[Translation done.]

# **POROUS HYDROPHILIC MEMBRANE**

**Publication number:** JP2002334707 (A)

**Publication date:** 2002-11-22

**Inventor(s):** ARCELLA VINCENZO; GHIELMI ALESSANDRO +

**Applicant(s):** AUSIMONT SPA +

**Classification:**

- international: *B01D53/22; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/32; C08F214/18; C08J5/22; C08J9/42; H01B1/06; H01B1/12; H01M8/02; H01M8/10; B01D53/22; B01D69/00; B01D71/00; C08F214/00; C08J5/20; C08J9/00; H01B1/06; H01B1/12; H01M8/02; H01M8/10; (IPC1-7): H01M8/02; B01D53/22; B01D71/32; C08F214/18; C08J9/42; H01B1/06; H01M8/10; C08L27/18*

- European: B01D69/10; B01D69/12; B01D71/32; C08J5/22B2B2B; C08J5/22B4B; C08J5/22D2; H01B1/12F; H01M8/10E2

**Application number:** JP20020050044 20020226

**Priority number(s):** IT2001MI00383 20010226

**Also published as:**

 EP1238999 (A1)  
 EP1238999 (B1)  
 US2002144899 (A1)  
 US6896777 (B2)  
 RU2279306 (C2)

more >>

## **Abstract of JP 2002334707 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a porous hydrophilic membrane having a high water permeability and a high conductivity and can be used as a membrane for fuel cells. **SOLUTION:** This porous hydrophilic membrane comprises a porous inert support on which an ionomer is deposited, and is characterized by having an ionic conductivity and a water permeability higher than 1 l/(h. m<2> . Atm).

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-334707

(P2002-334707A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 D 0 0 6
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 F 0 7 4
71/32		71/32	4 J 1 0 0
C 0 8 F 214/18		C 0 8 F 214/18	5 G 3 0 1
C 0 8 J 9/42	CEW	C 0 8 J 9/42	CEW 5 H 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-50044(P2002-50044)

(22) 出願日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(31) 優先権主張番号 M I 2 0 0 1 A 0 0 0 3 8 3

(32) 優先日 平成13年2月26日 (2001. 2. 26)

(33) 優先権主張国 イタリア (I T)

(71) 出願人 392001645

オーシモント エス. ピー. エー.

AUSIMONT SOCIETA PE

R AZIONI

イタリア、ミラノ ピアッツェッタ マウ

リリオ ボッシ 3

(72) 発明者 ヴィンセンツォ、アルセラ

イタリア、ミラノ、20014 ネルヴィアノ、

ヴィア ジョバンニ トゥエンティサード

21

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質の親水性膜

(57) 【要約】

【課題】 高い透水性と、高い伝導性を併せもち、燃料電池の膜として用いることができる、多孔質の親水性膜を得ることを課題とする。

【解決手段】 イオノマーを沈積させた不活性な多孔質担持体からなる多孔質親水性の膜であって、この膜はイオン伝導性および  $1 \text{ l} / (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{A} \cdot \text{t} \cdot \text{m})$  より高い透水性を有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオノマーが沈積されている多孔質の不活性な担持体からなる多孔質の親水性膜であって、該膜が電気化学電池においてイオン導電性および1 l/(h・m<sup>2</sup>・A・t・m)より高い透水性を有し、イオノマーが非晶質の形態であり、酸の形態の親水性基を有することを特徴とする、多孔質の親水性膜。

【請求項2】 部分的にまたは完全に、ガスを塞ぐ細孔を有する請求項1に記載の膜。

【請求項3】 約30重量%より多い量のイオノマーを含み、完全にガスを塞ぐ細孔を有する請求項1または2に記載の膜。

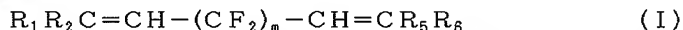
【請求項4】 約20重量%より少ない量のイオノマーを含み、部分的にガスを塞ぐ細孔を有する請求項1または2に記載の膜。

【請求項5】 多孔質の担持体が(パー)フルオロポリマー、好ましくはPTFE、より好ましくは二軸延伸PTFEにより形成されている請求項1～4のいずれか一つに記載の膜。

【請求項6】 イオノマーが(パー)フッ素化されたポリマーであり、それらが好ましくは-SO<sub>3</sub>Hおよび/または-COOH、好ましくは-SO<sub>3</sub>Hの官能性、ならびに非晶質をもたらしうな当量を有する、請求項1～5のいずれか一つに記載の膜。

【請求項7】 イオノマーが：

(A) 少なくとも1つの不飽和エチレンを含む1以上のフッ素化されたモノマーから導かれるモノマー単位；  
(B) 親水性基に変換し得る官能基、好ましくは-SO<sub>2</sub>Fおよび/または-COOR、-COF(ここで、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基またはC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール基である)を、前記の当量を与えるような量で含み、官能基が-SO<sub>2</sub>Fおよび/または-COOR、-COFであれば、最終の膜において前記の官能基が親水性基に、好ましくは-SO<sub>3</sub>Hおよび/または-COOH基に変換されるフッ素化されたモノマー単位；  
を含む請求項6に記載の膜。



〔式中、m=2～10、好ましくは4～8であり；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、互いに同一または異なって、HまたはC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキル基である〕のビスオレフィンから導かれるモノマー単位を、0.01～5モル%含有する請求項1～9のいずれか一つに記載の膜。

【請求項11】 イオノマーが：

— TFEから導かれるモノマー単位；  
— CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Fから導かれるモノマー単位；  
— 式(I)のビスオレフィンから導かれるモノマー単位；  
— 末端位のヨウ素原子；  
を含む請求項1～10のいずれか一つに記載の膜。

【請求項8】 タイプ(A)のフッ素化されたモノマーが次のものから選ばれる請求項7に記載の膜：

— ビニリデンフルオライド(VDF)；  
— C<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>のパーフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン(TFE)；  
— クロロトリフルオロエチレン(CTFE)およびブromotriフルオロエチレンのような、C<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>のクロロおよび/またはブromoおよび/またはヨード-フルオロオレフィン、；  
— CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f</sub>(パー)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)(ここで、R<sub>f</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>(パー)フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル、ブromozifフルオロメチル、ペンタフルオロプロピルである)；  
— CF<sub>2</sub>=CFOXパーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル(ここで、Xは1以上のエーテル基を有するC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>パーフルオロ-オキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)。

【請求項9】 タイプ(B)のフッ素化されたモノマーが、次のものから選ばれる請求項7または8に記載の膜：

— F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F；  
— F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F  
〔式中、X=C1、FまたはCF<sub>3</sub>であり；n=1～10である〕；  
— F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F；  
— F<sub>2</sub>C=CF-Ar-SO<sub>2</sub>F  
〔式中、Arはアリール環である〕；  
— F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-COF；  
— F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CFX-COF  
〔式中、X=C1、FまたはCF<sub>3</sub>であり；n=1～10である〕。

【請求項10】 イオノマーが、式：

【請求項12】 非晶質のイオノマーが、結晶性の実質的な欠如を示す請求項1～11のいずれか一つに記載の膜。

【請求項13】 非晶質のイオノマーが、5%より低い、好ましくは1%より低い残留結晶性を有する、請求項1～11のいずれか一つに記載の膜。

【請求項14】 (パー)フッ素化されたイオノマーが架橋している請求項1～13のいずれか一つに記載の膜。

【請求項15】 1以上の非晶質または結晶性の(パー)フルオロポリマーを含み、非晶質のものが膜に用いられるイオノマーと異なっている、請求項1～13のいずれか一つに記載の膜。

【請求項16】 (パー)フルオロポリマーが、結晶性の

イオノマータイプである請求項15に記載の膜。

【請求項17】 請求項1～16のいずれか一つに記載の膜の電気化学電池における使用。

【請求項18】 請求項17に記載の膜の燃料電池用の使用。

【請求項19】 燃料電池において請求項4の膜が用いられ、陽極側における水素圧より高い空気圧が陰極側で用いられ、供給される水素がリフォーミングから生じるためにCOを含有している、請求項18に記載の膜の使用。

【請求項20】 (パー)フッ素化されたポリマーにより形成されている多孔質の担持体、および好ましくは-SO<sub>3</sub>Hまたは-COOH官能性を有する親水性基を含む非晶質の(パー)フッ素化されたイオノマーからなる請求項1～16のいずれか一つに記載の親水性の多孔質膜の製造法であって、次のステップからなる方法：

a) 1～20重量%、好ましくは4～20重量%の範囲の濃度におけるフッ素化された有機溶媒中のイオノマー化合物の溶液を用いて、(パー)フッ素化されたポリマーより形成された多孔質の担持体を加水分解性の官能基、好ましくは-SO<sub>2</sub>F、-COOR、-COF(ここで、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基またはC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール基である)を有する(パー)フッ素化されたイオノマーで、イオノマー溶液で実質的に満たされた細孔を有する膜を得るまで含浸させるステップ、この含浸を室温～120℃の間、好ましくは15℃～40℃の間の温度で行う；そのように含浸された膜を、50～200℃、好ましくは120～160℃の温度で、溶媒が実質的に除去されて実質的に透明の膜が得られるまで熱処理に付し、膜が実質的に透明になるまで、ステップa)を任意に繰り返す；

b) a)で得られた膜を無機の強い、好ましくは水性のアルカリ、すなわち水中で完全に解離する塩基で処理して、官能基を親水性基に、好ましくは-SO<sub>2</sub>Fから-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>へ、-COOR、-COF基から-COO<sup>-</sup>基へ変換するステップ；

c) b)で得られた膜を無機の強酸、すなわち、水溶液中で完全に解離する酸で処理して、酸性で親水性の形態にある(パー)フッ素化されたイオノマーを得るステップ；

d) 繰り返されるときには、過剰のイオノマーが除去され、洗浄水のpHが中性になるまで、50℃～100℃の範囲の温度で、任意に水で処理するステップ。

【請求項21】 ステップa)において、溶媒が常圧で180℃より低い、好ましくは120℃より低い沸点を有する請求項20に記載の方法。

【請求項22】 ステップb)において、用いられる強アルカリがIa族の金属の水酸化物である、請求項20または21に記載の方法。

【請求項23】 ステップb)の最後に洗浄水のpHが

中性になるまで水での洗浄が行われる、請求項20～22のいずれか一つに記載の方法。

【請求項24】 含浸溶液a)に架橋剤を加えることによりイオノマーが架橋される、請求項20～23のいずれか一つに記載の方法。

【請求項25】 含浸溶液に過酸化物を添加し、100～300℃の温度で操作することにより架橋が起こる請求項24に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は親水性の膜およびそれらの製造方法に関するものであり、この膜は高い透水性を有し、水で濡れ易く、濡れた状態のときには濡れていない膜よりもはるかに低いガスの透過性を示し、燃料電池または電解質電池の膜として用いると高い導電性を示す。より詳しくは、本発明の膜は、好ましくは-SO<sub>3</sub>H基を有するフッ素化されたイオノマーからなるフッ素化されたポリマーに基づく不活性な多孔質担持体からなる。

【0002】高い透水性により特徴づけられる本発明の膜は、高い透水性が改良電池を得ることを可能ならしめるので、例えば燃料電池またはメンブランリアクターにおけるプロトン交換膜として用いるのに特に適している。事実、燃料電池の良好な機能のための最も重要な問題の一つは、陽極側での膜の乾燥および陰極側からの過度の膜の水和である。水に対する膜のより良い透過性は、これらの欠点を減らすことを可能にする。さらに、膜の改善された透水性は、膜のプロトン輸送に対する低い抵抗性、ひいては電池内での膜の高い導電性を得ることを可能にする。

【0003】

【従来の技術】先行技術(米国特許第6,179,132号)において、燃料電池用ではなく、ろ過用の多孔質膜が記載されている；それらは、基層に直接結合したパーフルオロカーボンコポリマーにより完全に修飾された表面を有する、多孔質のパーフルオロポリマー基層からなり、このパーフルオロカーボンコポリマーは、水と接触して直ちに濡れ得る親水性の基を有している。上記の特許では、基層の不活性を損なうことなく、また基層の多孔性を有意に減ずることなく、パーフルオロポリマー表面が親水性になると記載されている。水で直ちに濡れるパーフルオロポリマー表面を得るために、コポリマーは実質的に水性の溶液からパーフルオロポリマー上に沈積される。上記の特許に記載の方法に従って改変された直ちに濡れるこの表面は、水と有機溶媒の溶液もしくは有機溶媒だけの溶液から沈積されたパーフルオロカーボンポリマーで改変された先行技術に記載の表面とは、後者の表面が水と接触して直ちに濡れないという点で異なっている。さらに、前記の先行技術に従って改変された表面は、表面を水で濡れるようにするために、複雑な前処

理(有機溶媒または剪断)を必要とする。前記特許の多孔質膜は乾燥(dewetting)現象を示さない。前記の特許による担持体表面は、被覆剤により被覆されているのではなく、単に改変されているだけである。この膜は、透水性を示すが、発明者が行った試験では実質的なイオン伝導性を示さないで、燃料電池に用いることはできない。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】プロトン交換膜、例えば燃料電池用のものは、高い透水性とともに高いプロトン交換能(導電性)を示さなければならない。現在用いられている膜は、ナフイオン(Nafion、登録商標)を基にしており、移動しない工場での使用には十分良好な導電性を示すが、自動車の分野では適しているとは思われない。さらに、透水性は実質的に欠如している。プロトン輸送については膜の導電性を改善するために、薄くした膜が用いられている。しかしながら、膜の機械的安定性を損なわないためには、膜の厚さを約 $100\mu$ より薄くはできない。その上、これらの膜は透水性も極めて低いことが留意されなければならない。膜の厚さをさらに薄くするためには、機械的安定性を保証する担体上にイオノマーが沈積された複合膜が知られている。こうすれば、厚さを $100\mu$ より薄くすることができる。例えば、高い多孔性を有する二軸延伸PTFEを担持体として用いることにより、 $50\mu$ より薄い厚さの膜が得られている。しかしながら、この場合でも、これらの膜は透水性が実質的に欠如しているという欠点を有する。

【0005】従来技術あるいは市場で入手可能な燃料電池用の膜は、いずれもガスに対する透過性が実質的に欠如している(ガーレイ値(Gurley number) $>10,000$ )。その上、これらの膜は一旦脱水すると、特に厚さが大きいときには、再生が困難である。これが、今日まで未解決の問題であり、燃料電池の機能性を困難にしている。さらに、従来技術の燃料電池は、白金ベースの電極を劣化させないように非常に純度の高い水素を用いている。事実、もし再生(reforming)からの水素を用いると、COを含んでいるので、白金毒が速やかに起こる。従来技術によれば、再生からの水素は、燃料電池に使用する前にCOから純化しなければならない。

【0006】従来技術の燃料電池用の膜に関して、次の性質を併せもつ入手可能な親水性膜の必要性が感じられていた：

- 改善された透水性；
- 脱水後に再生困難な現象の欠如；
- ガスに対する調節可能な多孔性；
- 電池内での高い導電性；
- 再生からの水素(CO含有)で運転してより高い電極寿命を有する可能性

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、驚くべきこ

とに、また予期せぬことに、以下に記載する膜により、上記の技術的な問題を解決できることを見出した。本発明の一つの目的は、イオノマーが沈積された多孔質の不活性な担持体からなる多孔質の親水性膜であり、この膜は電気化学電池においてイオン導電性および $1\text{ l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Atm})$ より高い透水性を有することで特徴づけられ；イオノマーは非晶質の形態であって、酸の形態の親水性基を有する。

【0008】透水性は、膜の多孔性の調節と関連して、 $10\text{ l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Atm})$ より高く、または $100\text{ l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Atm})$ より高く、あるいは $500\text{ l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Atm})$ よりも高くすることができる。

【0009】透水性は次の試験に従って決定される：垂直のシリンダーの底に置かれた、直径 $0.5\text{ mm}$ の複数の孔を有し、透水性が $500, 000\text{ l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Atm})$ より高い、直径 $36\text{ mm}$ の金属板の上に膜を置き；脱イオンした蒸留水 $130\text{ ml}$ を金属製のシリンダー内に注ぎ；シリンダーを閉じ、窒素を注入して内圧を調節し、それぞれ $0.5$ 、 $1$ 、 $1.5$ および $2$ 気圧で4つの透過実験を行い、各実験の間は圧力を一定に維持し、最後に膜の上に水の上部が残るように操作し；流速すなわちそれぞれの圧力についての流量を測定し；単位時間あたり、膜の単位面積あたりおよび単位圧力あたりで採取される水量を測定する。次いで、得られた流量と、対応する圧力とが図表に示され、実験値に対して最小平均二乗偏差を与える図表の原点を通る直線の傾き(透過性を表す)を決定する。 $0.2\mu$ の孔(平均孔径)を有し、 $40\mu$ の厚さを有する、ドイツのゴア社(Gore、登録商標)から市販されている、二軸延伸されたPTFEベースの膜、ゴアテックス(Goretex、登録商標)を用いた。この膜を、米国特許第 $6,179,132$ 号の方法、または本発明もしくはは比較例の方法に従って処理する。

【0010】不活性な多孔質の担持体において、外部の表面上および膜の間隙を規定する内壁上にイオノマーが被覆された形で分配されていることが、本発明者によって見出された。S.E.M写真は、被覆を形成しているイオノマーの量が約 $20$ 重量%より低いとき、本発明による処理の後でさえも、担持体の多孔構造が実質的に未変化の状態に残っていることを示している。担持体として二軸延伸PTFEを用いた膜では、イオノマーが担持体構造を形成する全ての単一繊維および結節上に均一かつ均質に分布している。

【0011】適用に応じて、例えば再生からの水素を使用したいときには、膜の多孔性を制御すること、例えばガスの流量を制御することは有益であり得る。それゆえ、透水性の値が前記の限度より高いかぎり、本発明の多孔質膜は、ガスに対して部分的にまたは完全に塞がれた細孔を有することができる。ガス閉塞の実体は、担持体上に沈積されたイオノマーの量に依存する。ガス閉塞は、ASTM 0726-58に従って測定され、ガーレ

イ値として表される。ガーレイ値が10,000より高いとき、膜はガスに対して完全に閉塞されている。

【0012】ガスに対して完全に塞がれた細孔を有する多孔質膜を得るには、膜は約30重量%より多い量のイオノマーを含んでいなければならない。ガスに対して部分的に塞がれた細孔を有する多孔質膜は、約20重量%より少ない量のイオノマーを含む。部分的にガスを塞ぐ膜に用いられるイオノマーの最低量は、極めて低くてもよく、約0.5重量%程度でもよい。極めて高い透過性を有する膜は、0.5~10重量%(担持体+イオノマー)の沈積されたイオノマーを含む。

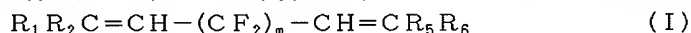
【0013】本発明者は、イオノマーが20~30重量%の間であれば、ガスに対して部分的かつ完全に塞がれた膜が得られることを見出した。非結合理論によれば、この領域は遷移領域であると定義づけられる。完全には塞がれていない細孔を有する本発明の多孔質膜は、膜が水で濡れていないときには、高いガス透過性を示す。膜が水で濡れているときには、ガスの透過性が著しく減少することが見出された。

【0014】ガスに対して完全に塞がれていない多孔質膜は、濡れていないときには、不透明になることが見出された。驚くべきことに、この膜は、水と接触して、従来技術に記載のものよりかなり透明になることが見出された。

【0015】再生からの水素を使用したいときには、ガスに対して完全には塞がれていない細孔を有する多孔質膜が、燃料電池に有益に用いられることが本発明者によって見出された。この場合、陰極側のガス圧(空気)が陽極側の水素圧より高くなるように電池を作動させることにより、ガス拡散器として作用する膜を通して、制御された酸素量を陽極の方へ移し、また陽極へ供給される再生からの水素(CO含有水素)を逆流させることが可能である。このようにして、酸素は、水素電極の触媒毒(例えば白金)を防ぎながら、一酸化炭素と反応する。このシステムは、再生された水素と共に酸素を燃料電池中に導入する従来技術のシステムより、明らかに良い。本発明の膜により、電極は明らかに長い寿命を有する。

【0016】ガスに対して完全に塞がれた細孔を有する膜は、例えば再生からの水素が使用されないときに燃料電池に用いることができる。これらは、次の性質の組合せを実際に示す：改善されたプロトン交換能を兼ね備えた高い透水性。膜に適した機械的特性を与えることができる多孔質の不活性な材料であれば、多孔質の担持体として用いることができる。より好ましくは、その化学的不活性さゆえに(パー)フルオロポリマーを基にした多孔質の担持体が用いられ、さらに好ましくは、適当に二軸延伸されたPTFEの多孔質膜が用いられる。

【0017】膜の中に含まれるイオノマーは、好ましく



[式中、m=2~10、好ましくは4~8であり；

は-SO<sub>3</sub>Hおよび/または-COOH官能性、より好ましくは-SO<sub>3</sub>Hを有し、非晶質をもたらしうな当量を有する、(パー)フッ素化されたポリマーである。好ましいイオノマーは次のものからなる：

- (A) 少なくとも1つの不飽和エチレンを含む1以上のフッ素化されたモノマーから導かれるモノマー単位；
- (B) 親水性基に変換し得る官能基、好ましくは-SO<sub>2</sub>Fおよび/または-COOR、-COF(ここで、RはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル基またはC<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリール基である)を、前記の当量を与えるような量で含み、官能基が-SO<sub>2</sub>Fおよび/または-COOR、-COFであれば、最終の膜において上記の官能基が親水性基に、好ましくは-SO<sub>3</sub>Hおよび/または-COOH基に変換される、フッ素化されたモノマー単位；

【0018】好ましくは、タイプ(A)のフッ素化されたモノマーは次のものから選択される：

- ビニリデンフルオライド(VDF)；
- C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>のパーフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン(TFE)；
- クロロトリフルオロエチレン(CTFE)およびプロモトリフルオロエチレンのような、C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>のクロロおよび/またはプロモ-および/またはヨード-フルオロオレフィン；
- CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f</sub>(パー)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)(ここで、R<sub>f</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>(パー)フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチル、ペンタフルオロプロピルである)；
- CF<sub>2</sub>=CFOX パーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル(ここで、Xは1以上のエーテル基を有するC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>パーフルオロ-オキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-プロポキシプロピルである)。

【0019】好ましくは、タイプ(B)のフッ素化されたモノマーは、次の1以上のものから選択される：

- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F；
- F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F(ここで、X=C1、FまたはCF<sub>3</sub>であり；n=1~10である)；
- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F；
- F<sub>2</sub>C=CF-Ar-SO<sub>2</sub>F(ここで、Arはアリール環である)；
- F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-COF；
- F<sub>2</sub>C=CF-O-[CF<sub>2</sub>-CXF-O]<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CFX-COF(ここで、X=C1、FまたはCF<sub>3</sub>であり；n=1~10である)。

【0020】本発明のフッ素化されたイオノマーは、次式のビスオレフィンから導かれるモノマー単位を0.01~5モル%、任意に含有することができる：

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、互いに同一または異なって、H

または $C_1 \sim C_5$ アルキル基である]

【0021】ビスオレフィンのモノマーとして、単位より高い不飽和数を有する式(I)を導入すると、該モノマーが重合の間にイオノマーを前もって架橋する目的を有するから有利である。ビスオレフィンを導入すると、最終レチクル(reticulate)を形成する主鎖の長さを増すという利点がある。

【0022】担持体の間隙の壁を被覆する(パー)フッ素化されたイオノマーは、任意に架橋し得る。これは、膜の多孔性を制御するのに有益である。事実、架橋は担持体の壁を被覆するイオノマーの量の増加を許容する。本発明のフッ素化されたイオノマーは、燃料電池において、架橋した形態で用いるのが好ましい。架橋は、イオン経路とラジカル経路のどちらでも起こり得る。混在した架橋も採用され得る。架橋は、パーオキシ経路により起こるのが好ましい。その故に、イオノマーは、鎖の中および/または高分子の末端位に、ラジカル攻撃部位、例えばヨウ素および/または臭素原子を含んでいなければならない。ラジカル架橋は、イオノマーが当該ユニットを含むときには、ビスオレフィンの炭素原子上にも起こり得る。

【0023】イオン型の架橋は、従来公知のイオノマーの方法に従って起こる。例えば、スルホン酸タイプのイオノマー架橋には、2つの $-SO_2F$ 基の間での反応を許容する架橋剤が加えられる。WO 99/38897を参照されたい。好ましくは、本発明の架橋したフッ素化イオノマーは、次のものからなる：

- TFEから導かれるモノマー単位；
- $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ から導かれるモノマー単位；
- 式(I)のビスオレフィンから導かれるモノマー単位；
- 末端位のヨウ素原子。

【0024】ヨウ素および/または臭素原子のようなものの鎖中への導入は、(例えば米国特許第4,035,565号および米国特許第4,694,045号に記載されているような)2~10の炭素原子を有するブromo-および/またはヨード-オレフィン、あるいは(米国特許第4,745,165号、米国特許第4,564,662号およびヨーロッパ特許第199,138号に記載されているような)ヨード-および/またはブromoフルオロアルキルビニルエーテルのような、臭素化および/またはヨウ素化された「キュアサイト」(cure-site)モノマーを、最終生成物中の「キュアサイト」モノマーの含量が、通常、その他の基本モノマー単位100モルに対して0.05~2モルの範囲となるような量で、反応混合物に加えることによって行うことができる。

【0025】代替として、またはキュアサイトモノマーと組み合わせて、ヨウ素化および/または臭素化された連鎖移動剤、例えば、式  $R_f(I)_x(Br)_y$  (ここ

で、 $R_f$ は、1~8の炭素原子を有する(パー)フルオロアルキルまたは(パー)フルオロクロロアルキル基であり、一方、 $x$ および $y$ は、 $1 \leq x+y \leq 2$ という条件で、0~2の間の整数である)の化合物を反応混合物に加えることによって、末端ヨウ素および/または臭素原子を導入することができる(例えば、米国特許第4,243,770および米国特許第4,943,622号参照)。米国特許第5,173,553号に従って、アルカリまたはアルカリ土類金属のヨウダイドおよび/またはブロマイドを、連鎖移動剤として用いることもできる。

【0026】ラジカル型の架橋は、式(I)のビスオレフィンの単位および高分子鎖の末端位にヨウ素を含むイオノマーを用いるのが好ましい。例えば、イオノマーがスルホン酸タイプであるとき、加熱によりラジカルを生成し得る適当な過酸化物を添加することによって、用いられる過酸化物のタイプにより、100℃~300℃の範囲の温度で、ラジカル経路により架橋することができる。一般に、過酸化物の量は、ポリマーに対して、0.1~10重量%の範囲である。それらの中では次のものが挙げられる：例えばジ-tert-ブチルパーオキサイドおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンのようなジアルキルパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド；ジベンゾイルパーオキサイド；ジ-tert-ブチルパーベンゾエート；ジ-1,3-ジメチル-3- (tert-ブチルパーオキシ)ブチルカルボネート。その他の過酸の系は、例えば、ヨーロッパ特許第136,596号およびヨーロッパ特許第410,351号に記載されている。

【0027】さらに、架橋する前に次のものを添加することができる：

- (a) ポリマーに対して0.5~10重量%、好ましくは1~7重量%の範囲の量の架橋助剤；これらの中では次のものが挙げられる：トリアリルシアヌレート；トリアリルイソシアヌレート(TAIC)；トリス(ジアルリルアミン)-s-トリアジン；トリアリルホスファイト；N,N-ジアリル-アクリルアミド；N,N-N',N'-テトラリル-マロンアミド；トリビニルイソシアヌレート；2,4,6-トリビニル-メチルトリシロキサン；N,N'-ビスアリルビスクロオクト-7-エン-ジスクシンイミド(BOSA)；式(I)のビスオレフィン、トリアジン；
- (b) ポリマーに対して1~15重量%、好ましくは2~10重量%の範囲の、例えばBa, Na, K, Pb, Caのステアレート、ベンゾエート、カルボネート、オキサレートまたはホスファイトのような弱酸の塩と任意に組み合わせられていてもよい、例えばMg, Zn, CaまたはPbのような2価の金属の酸化物または水酸化物から選ばれる金属化合物；
- (c) 増粘剤、着色剤、抗酸化剤、安定化剤などのような、その他の通常の添加剤；

(d) 無機のまたはポリマー補強充填剤、好ましくは任意に小繊維になり得るPTFE。充填剤は、好ましくは10~100 nm、より好ましくは10~60 nmの大きさを有する。

【0028】ポリマー中にヨウ素または臭素原子が存在するとき、架橋の最終段階で、残留するヨウ素および臭素を減少させるか、または除去することが望ましい。これは例えば、熱処理または化学処理によって行うことができる。イオン型の架橋は、従来のイオノマー技術で公知の方法に従って行われる。例えば、スルホン酸タイプのイオノマーの架橋には、2つの $-SO_2F$ 基の間での反応を許容する架橋剤が加えられる。特許出願WO99/38897号を参照されたい。本発明の本質的な特徴は、担持体の細孔を形成する微細構造を全て均一に被覆できるように、非晶質のイオノマーが用いられることである。

【0029】非晶質のイオノマーとは、実質的に結晶性のないことを意味する。すなわち、X線回折分析で、2 $\theta$ で18°にピークが欠如していなければならない。本発明によれば、5%より低い、好ましくは1%より低い残留結晶性の存在は許容される。いずれにしても、透水性は前記の限度より低くはない。この場合、結晶性は実施例中に示したように計算される。

【0030】一般に、ポリマー鎖中に存在するスルホン酸基の量(イオノマーの低い当量 (equivalent weight))が多ければ多いほど、電気化学に適用した場合、イオン交換能の点で、イオノマーの効果がより良くなる。このパラメーターは、膜が触媒反応(膜反応)に用いられるとき、触媒適用における改善された触媒活性の点でも意味深い。この観点から、一つの重要なパラメーターは、イオノマーの当量である。当量が低ければ低いほど、連鎖中に存在するイオン性の基のパーセントが高くなる。それゆえ、低い当量を有するイオノマーは、それらが優れた適用効果をもたらすので好ましい。

【0031】上記に示されたような架橋に加えて、膜の多孔性は、1以上の(パー)フルオロポリマーを膜組成物に加えることによっても制御できる。非晶質または結晶性の(パー)フルオロポリマーが挙げられ、非晶質のものは、本発明の膜のイオノマーと異なっている。非晶質の例は、TFE/(パー)フルオロビニルエーテル、TFE/VDF/HFPおよび/または(パー)フルオロビニルエーテルコポリマーのような(パー)フルオロエラストマーである。結晶性のものの例は、PVDF, PFA, MF A, FEP (任意にビニルエーテルで改質されていてもよい)、PTFEである。結晶性のイオノマータイプの好ましいものは、(パー)フルオロポリマーである。

【0032】本発明の膜が、室温より高く150℃までの高温で作動する燃料電池用に用いられるときは、本発明のフッ素化されたイオノマーは、好ましくは、架橋した形態で用いられ、後記の方法のステップd)が行わ

れる。本発明の膜が、室温またはより低い温度で用いられるときは、後記の方法のステップd)は任意である。塞がれた膜は、半透膜として逆浸透用にも用いられる。

【0033】本発明のさらなる目的は、(パー)フッ素化されたポリマーにより形成された多孔質担持体、および親水性基を含む、好ましくは $-SO_3H$ または $-COOH$ 官能性を有する、非晶質の(パー)フッ素化されたイオノマーからなる、親水性の多孔質膜の製造法であり、この方法は次のステップからなる：

a) 1~20重量%、好ましくは4~20重量%の範囲の濃度におけるフッ素化された有機溶媒中のイオノマー化合物の溶液を用いて、(パー)フッ素化されたポリマーにより形成された多孔質の担持体を、加水分解性の基、好ましくは $-SO_2F$ 、 $-COOR$ 、 $-COF$  (ここで、Rは $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基または $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基である)を有する(パー)フッ素化されたイオノマーで、イオノマー溶液で実質的に満たされた細孔を有する膜を得るまで含浸させるステップであり、この含浸を室温~120℃の間の温度で、好ましくは15℃~40℃の間の温度で行う；このように含浸された膜を、50~200℃、好ましくは120~160℃の温度で、溶媒が実質的に除去されて実質的に透明の膜が得られるまで熱処理に付す；膜が実質的に透明になるまで、ステップa)を任意に繰り返す；

b) a)で得られた膜を、無機の強い、好ましくは水性のアルカリ、すなわち水中で完全に解離する塩基で処理して、官能基を親水性基に、好ましくは $-SO_2F$ から $-SO_3^-$ へ、 $-COOR$ 、 $-COF$ 基から $-COO^-$ 基へ変換するステップ；

c) b)で得られた膜を、無機の強酸、すなわち水溶液中で完全に解離する酸で処理して、酸性で親水性の形態にある(パー)フッ素化されたイオノマーを得るステップ；

d) 50℃~100℃の範囲の温度で、任意に水で処理するステップは、過剰のイオノマーが除去され、洗浄水のpHが中性になるまで、任意に繰り返される。

【0034】ステップa)において、フッ素化された有機溶媒は、示された濃度で、フッ素化されたイオノマーを完全に溶解しなければならない。そのような溶媒の例は、メチルパーフルオロブチルエーテル、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタンである。さらに、ステップa)における溶媒は、常圧で180℃より低い、好ましくは120℃より低い沸点を有していなければならない。

【0035】ステップa)の最後に、膜は不透明または透明になる。これは、溶液の粘度、含浸温度および熱処理温度に依存する。ステップa)は、透明な膜が得られるまで1回以上繰り返される。

【0036】ステップb)において、強アルカリは好ましくはI a族の金属の水酸化物である。一般的に、イオ

ノマー官能基の十分に速い変換が得られるような温度が採用される。ステップb)で採用される温度は、塩基の濃度およびイオノマーの官能基の性質に依存する。例えば、 $-SO_2F$ 官能性を有する(パー)フッ素化されたイオノマーの場合、処理時間が一般に2~4時間となるように、 $20^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 、好ましくは $50^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ の範囲の温度が採用される。

【0037】ステップb)の最後に、イオノマーはもはや加水分解されていない官能性の基を示してはならない。イオノマーの官能基が $-SO_2F$ であるとき、 $-SO_2F$ 基のないことが確認されなければならない。これは、例えば、IR分光器( $1470\text{ cm}^{-1}$ における $-SO_2F$ 基のシグナル)で調べることができる。強アルカリでの処理が、 $-COOR$ 官能性を有するイオノマーについて行われる場合、エステルの加水分解は当業者に公知の方法で、 $-COOR$ 基が消失するまで行われる。ステップb)の最後には、洗浄水のpHが中性になるまで、水洗するのが好ましい。

【0038】ステップc)では、強酸での処理により、塩化された基は対応する酸基に完全に置き換わる。これは、適度に希釈されて滴定されたナトリウム溶液で、膜を時々滴定することによって行われる。ステップc)の温度は厳密ではないが、室温で操作するのが好ましい。普通に用いられる強酸は $H_2SO_4$ 、 $HCl$ 、 $HNO_3$ である。ステップc)の最後に、洗浄水が中性のpHになるまで、ステップd)を行うのが好ましい。実際、水での洗浄を繰り返しても、膜の重量は一定のままであり、イオノマーはもはや放出されない。通常、この処理は約5分間~4時間行われる。

【0039】本発明の方法で得られる膜は、前記のように、多孔質担持体の内部および外部の全表面において実質的に均一な被膜を示す。被膜の形で残るイオノマーの量は、イオノマー+担持体の全重量に対して、約20%より低く、通常5~10%程度である。このような多孔質膜は最大の透水性を示す。ステップd)の最終段階で、本発明の膜は水で濡れている間は透明である。膜を大気中に放置すると、急速に脱水して(数分間)、不透明になる。この形態で、膜は著しくガス透過性である。しかしながら、予期しなかったことに、不透明の膜は水と接触すると極めて短時間で再び透明になる。それゆえ、本発明の膜は、前記のように脱水現象を示さない。

【0040】任意ではあるが、ステップa)でイオノマーが架橋されなければならないときには、架橋剤(a)がステップa)の含浸溶液に添加される(上記参照)。例えば、過酸化物での架橋には、過酸化物と架橋助剤が、ラジカル攻撃サイトを有するイオノマーに加えられる(上記参照)。この架橋は、含浸ステップa)の後に、 $100^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ の温度で行われる。例えば、ステップa)で記載されたように熱処理が行われるオープン中で、架橋は起こり得る；あるいは、それぞれ約 $100\mu$ の厚さ

を有する2つのPTFEシートの間に膜を挟んで、 $100^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ の温度で、加圧下に膜の架橋を行う；あるいは、同温度で、密閉したオートクレーブ中で行う。架橋の最終段階で、膜が透明でなければ、ステップa)(架橋を含む)を繰り返す。ステップa)で架橋が採用されるとき、この場合には架橋ステップの後で行われる、ステップa)の最後に示された熱処理は、任意である。架橋と共に、ステップd)で除去される過剰のイオノマーの量は減少する。

【0041】架橋を行って得られる膜は、多孔質の透水性より低い透水性を示し、これは架橋の本質に依存する。極限として、ガスに対して完全に塞がれた膜が得られる。しかしながら、予期せぬことに、ガスに対して塞がれたそのような膜でも、前記の値より高い優れた透水性を示す。架橋プロセスによって、膜の多孔性、ひいては透水性が制御され得る。多孔性の制御が、架橋によらないで、非晶質または結晶性の(パー)フルオロポリマーの添加によって行われるときには、溶媒中に溶解した(パー)フルオロポリマーが、ステップd)の最終段階で添加される。先行技術で公知の方法が採用される。例えば、(パー)フルオロポリマーが含浸溶液としての結晶性のイオノマーであれば、好ましくは含浸前にアルコールが除去された水性アルコール溶液が用いられ得る。米国特許第6,179,132号参照。部分的に塞がれた細孔、および好ましくは塩の形態にある親水性官能基、例えば $SO_3Li$ を有する多孔質膜は、電気化学的な適用のために電極およびセパレーターを製造するのに、例えばリチウム電池に用いることができる。

【0042】以下の実施例は、非制限的な目的で本発明を説明するものである。

#### 【実施例】膜の透水性の決定

垂直なシリンダーの底で、直径 $0.5\text{ mm}$ の孔を有する多孔金属板で支えて膜をセットする。上記の板は、 $36\text{ mm}$ の直径および $500,000\text{ l}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Atm})$ より高い透過性を有する。それゆえ、金属板の透過性は、水の流れに対する抵抗が膜のそれに対して取るに足らないようなものである。全く平らで加えられる圧力により圧迫されないように、測定装置の中の正しい場所に膜を置く。脱イオンした蒸留水 $130\text{ ml}$ を、金属シリンダーの膜の上に注ぐ。シリンダーを密閉し、窒素の供給により内圧を調節する。圧力をマノメーターで読み、減圧器を用いて予め定められた値で一定に維持する。膜を透過した水をシリンダーの下に置いた容器中に集める。膜の脱水を避けるために、実験の最終段階で膜の上に水 $30\text{ ml}$ が残るように操作する。集めた水の重量および費やした時間により流速を決定する。流量を多孔質隔膜の面積で割って流速を決定する。 $50\text{ KPa}$ 、 $101\text{ KPa}$ 、 $150\text{ KPa}$ および $202\text{ KPa}$ にそれぞれ対応する、 $0.5$ 、 $1$ 、 $1.5$ および $2\text{ Atm}$ で測定を行う。定常状態で膜が作動しているとき、すなわち、水の流れと

液体にかかる圧力が、ある時間一定の値であると見られるときに、測定を行う。次いで、透水性、すなわち、単位時間内に、単位膜面積および単位圧力について集められた容積を決定する。このパラメーターは、流量圧力相関のカーテシアン・ダイアグラムの報告により得られた直線の傾きを計算することにより決定される。図表の原点を通過する直線の傾きを計算する；それは、0.5, 1, 1.5および2 Atmの圧力で測定した流れの実験値に対する最小平均二乗偏差を与える。

【0043】空気に対する透過性の決定(ガーレイ値)  
空気に対する透過性のガーレイ試験は、6.45 cm<sup>2</sup>(1平方インチ)の表面を有する膜を通して、12 cmの水柱により加えられる圧力に相当する圧力の下に、空気100 mlの流れを得るのに必要な時間を秒で測定する。測定はガーレイ・タイプのポロシメーター(ASTM 0726-58)の中で行う。装置のシリンダー上に試料を固定し、シーリング板の間に固定する。次いで、シリンダーをゆっくりと下ろす。光電セルに接続した自動クロノメーターを用いて、膜を通して上記の空気量を放出するのに必要な時間(秒)を記録する。この時間はガーレイ値として示される。

【0044】本発明の膜中のイオノマーの量の決定  
試験される試料中に存在するイオノマーの量は、膜の初重量を秤量して知ることによって計算される。

【0045】イオノマーの結晶性の決定  
化合物は、0.3 mmの厚さを有する試料を、適当な型板を用いて、PTFEで被覆された2枚のスチールの板の間で、250℃で、16,000 kgの加重を1分間かけて成形することによって調製される。試料を速やかに冷却し、上記の条件下でさらに厚さを下げるように2回目の処理をする。最後に、試料を押し型機の中でゆっくり冷却する。

【0046】試料のX線回折分析を行い、イオノマーが2θにおける18°でのピークにより識別される結晶性のピークを示すかどうかを確認する。結晶性のピークがなければ、イオノマーは非晶質である。本発明によれば、5%より低い結晶性の度合いを示すイオノマーも非晶質であるとみなされる。この結晶性の度合いのパーセントは、18°でのピーク面積と18°および16.5°でのピーク面積との間のパーセント比により計算される：

【0047】

【数1】

$$\frac{A_{18^\circ}}{A_{18^\circ} + A_{16.5^\circ}} \times 100$$

ここで：A<sub>18°</sub>は2θにおける18°でのピーク面積であり、A<sub>16.5°</sub>は16.5°でのピーク面積であり、それは非晶質相を識別する。2つのピークが部分的に重なっているため、各面積を計算するのに、ロレンツ(Lore

ntz)・カーブが用いられた。

【0048】実施例1

当量461 g/e qを有するイオノマーの調製

2 lのオートクレーブ中に、次の反応物を導入する：

- 脱塩水 850 ml；
- 式F<sub>2</sub>C=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Fのモノマー 74 g；
- 次式：CF<sub>2</sub>ClO(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>CF<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>(式中、n/m=10)を有し、平均分子量527を有する、アンモニウムで塩化された酸末端基を有する、フルオロポリオキシアルキレンの5重量%水溶液 240 g；
- パーフルオロポリエーテル溶媒、ガルデン(Galden、登録商標)D02中の、式I-(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Iのヨウ素化された移動剤33容量%の溶液 13 ml；
- パーフルオロポリエーテル溶媒、ガルデン(登録商標)D02中の、式CH<sub>2</sub>=CH-(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH=CH<sub>2</sub>のビスオレフィン1.5容量%の溶液 2 ml。

【0049】700 rpmで攪拌下に維持した混合物を60℃に加熱する。次いで、過硫酸アンモニウム(APS)の8 g/l濃度の水溶液50 mlを、オートクレーブ中に導入する。TFEを導入して圧力を6絶対圧力(606 KPa)にする。反応が2分後に始まる。TFEを導入して圧力を6絶対圧力に維持する。重合の間に、式CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Fのスルホンモノマー19 g、および溶媒ガルデン(登録商標)D02中の式CH<sub>2</sub>=CH-(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH=CH<sub>2</sub>のビスオレフィン1.5容量%溶液2 mlを、導入されたTFEの各9 g等分に対して加える。反応器に導入されたTFEの全量は180 gである。攪拌を緩め、反応器を冷却し、TFEを排出することにより、開始から221分後に反応を停止する。生成したラテックスは、25重量%の固体含有量を有する。ラテックスを凍結して凝固させ、ポリマーを母液から分離し、常圧下に100℃で16時間乾燥する。NMRにより決定したコポリマーの組成は次のモルパーセントである：588 g/e qの当量に相当する、TFE 75.5%およびスルホン酸モノマー24.5%。蛍光X線(XRF)により測定された、イオノマー中のヨウ素の含有重量は、0.55%である。このイオノマーは、X線分析により結晶性のピークを示さないため、非晶質である。

【0050】実施例2

実施例1の非晶質イオノマー23重量%を含む燃料電池用の架橋した膜の調製実施例1で得たイオノマー1.32 gをメチルパーフルオロブチルエーテル(HFE(登録商標)7100)26 gに溶解する。厚さ40 μm、平均孔径0.2 μmおよび重量87 mgを有し、内径60 mmを有するPTFEフレーム上にセットした多孔質のPTFEを浸漬するのに、上記のイオノマー溶液を用いる。膜の全表面に均一に分配されたイオノマー溶液1 m

1は、膜の両面それぞれに沈積している。大気中で部分的に溶媒を蒸発させた後、膜を140℃のストーブに4分間移す。これらの浸漬と溶媒蒸発のステップを2回繰り返す。膜は透明になる。

【0051】次いで、ルペロックス(Luperox) 101

[2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン] 6.8g、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ のビスオレフィン14.9gおよびHFE 7100を63.9g混合して得られた架橋剤の混合物0.6mlを、膜のそれぞれの面に沈積させる；次いで、混合物をHFE 7100で10倍容量に希釈する。空気で部分的に溶媒を蒸発させた後、蒸発によって架橋剤が除去されるのを防ぐように、2枚の圧縮板の間に膜を置き、密閉金属容器中に170℃で15分間入れる。架橋プロセスの後、膜をフレームから取り出す。それは透明になり、330mgの重さがある。

【0052】膜を活性化する、すなわち、膜をKOHの10重量%水溶液中、70℃で、4時間処理して、ポリマーのスルホニル基 $\text{SO}_2\text{F}$ をスルホン酸基 $\text{SO}_3\text{H}$ に変換し、次いで脱塩水中で洗浄し、次いで20重量%のHCl水溶液中、室温で4時間処理し、最後に脱塩水で洗浄する。次いで、膜を脱塩水中に85℃で1時間浸漬し続け、ストーブ中、100℃で乾燥する。膜は113mgの重量であり、膜重量の23%に相当するイオノマー26mgを含んでいる。それは乾燥状態で透明である。

— ガーレイ数: >10,000s

— 透水性: 251/(h. m<sup>2</sup>. Atm)

【0053】実施例3

燃料電池における実施例2の膜の性能の決定

75℃で10cm<sup>2</sup>の活性面積を有し、両電極において2.5絶対圧力の水素と空気で作動し、導入されたガスを80℃で加湿する、燃料電池で膜を試験する。0.7および0.6ボルトの電圧で測定した、送り出される電流の密度は、それぞれ0.37A/cm<sup>2</sup>および0.85A/cm<sup>2</sup>である。

【0054】実施例4(比較)

当量748g/eqを有する結晶性イオノマーの調製の反応物を221のオートクレーブ中に導入する：

— 脱塩水151；

— 式 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のモノマー480g；

— 次のものを予め混合して得られたフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン518g：

— 式： $\text{CF}_2\text{C}(\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$ (ここでn/m=1.0)を有し、平均分子量527を有する、アンモニウムで塩化された酸末端基を有する、フルオロポリオキシアルキレン160.6g；

— 平均分子量450を有する、式 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ (ここでn/m=2.0)のパ

フルオロポリエーテル油、ガルデン(登録商標)D0293.2g；

— 水 264.2g

【0055】540rpmで攪拌下に維持した混合物を75℃に加熱する。次いで、過硫酸アンモニウム(APS)15g/l濃度の水溶液10mlをオートクレーブ中に導入する。TFEを導入して圧力を12絶対圧力(1212KPa)にする。6分後に反応が始まる。TFEを導入して圧力を12絶対圧力に維持する。重合の間、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホニルモノマー80gを、供給されたTFEの各107g等分に対して加える。反応器に供給されたTFEの全量は2140gである。攪拌を緩め、反応器を冷却し、TFEを排出することにより、開始から318分後に反応を停止する。生成したラテックスは、18重量%の固体含量を有する。このラテックスを1M硝酸溶液中で凝固させ、得られた凝固物を洗浄水が中性になるまで洗浄する。

【0056】このようにして得られたポリマーを実施例1のようにして活性化する。このようにして得られたポリマー数gを、実施例1に記載のようにして滴定する。イオノマーは748g/eqの当量を有する。イオノマーは11%の結晶性を有する。

【0057】実施例5(比較)

比較実施例4の結晶性イオノマー22重量%を含む燃料電池用の膜の調製ヨーロッパ特許出願第1,004,615号の教示に従って、比較実施例4で得られたポリマーを、メタノール、水およびフルオロポリエーテル(H-ガルデン(登録商標)B級)により重量比85/11.6/3.4で形成された混合物中に、5重量%の濃度で溶解する。厚さ40μm、平均孔径0.2μmおよび重量82mgを有し、内径60mmを有するPTFEフレーム上にセットした多孔質PTFE膜を浸漬するために、上記のようにして調製したイオノマー溶液を用いる。膜を上記で調製した溶液に浸漬し、140℃で5分間ストーブ中に置く。乾燥した膜は105mgの重量である。すなわち、それは膜重量の22%に相当するイオノマー23mgを含む。それは乾燥状態で透明になる。

— ガーレイ数: >10,000s

— 透水性: 測定せず

【0058】実施例6(比較)

燃料電池における比較実施例5の膜の性能の決定

75℃で10cm<sup>2</sup>の活性面積を有し、両電極において2.5絶対圧力の水素と空気で作動し、供給されたガスを80℃で加湿する、燃料電池において膜を試験する。0.7および0.6ボルトの電圧で測定された、送り出される電流の密度は、それぞれ0.21A/cm<sup>2</sup>および0.52A/cm<sup>2</sup>である。それゆえ、この電流密度は平均値として、0.7および0.6ボルトの両方において、それぞれ約40%より低い。

## 【0059】実施例7

当量524 g/e qを有するイオノマーの調製

次の反応物を21のオートクレーブ中に導入する：

- － 脱塩水 850 ml；
- － 式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のモノマー 74 g；
- － 式： $\text{CF}_2\text{C}(\text{I})\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$ （ここで $n/m=10$ ）を有し、平均分子量527を有する、アンモニウムイオンで塩化された酸末端基を有するフルオロポリオキシアルキレンの5重量％水溶液240 g；
- － パーフルオロポリエーテル溶媒、ガルデン（登録商標）D02中の、式 $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$ のヨウ素化された移動剤の33重量％溶液6.5 ml；
- － パーフルオロポリエーテル溶媒、ガルデン（登録商標）D02中の、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ のビスオレフィンの1.5容量％溶液2 ml。

【0060】700 rpmで攪拌下に維持した混合物を60℃に加熱する。次いで、過硫酸アンモニウム(APS)の16 g/l濃度の水溶液50 mlをオートクレーブ中に導入する。TFEを導入して圧力を5絶対圧力(505 KPa)にする。反応が4分後に始まる。TFEを導入して圧力を5絶対圧力に維持する。重合の間に、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホンモノマー17 g、および溶媒ガルデン（登録商標）D02中の式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ のビスオレフィン1.5容量％溶液2 mlを、供給されたTFEの各8 g等分に加える。反応器に供給されたTFEの全量は160 gである。攪拌を緩め、反応器を冷却し、TFEを排出することにより、開始から296分後に反応を停止する。生成したラテックスは、25重量％の固体含量を有する。このラテックスを凍結して凝固させ、ポリマーを母液から分離し、常圧下に100℃で16時間乾燥する。NMRによりモルパーセントとして決定したポリマー組成は次のとおりである：TFE 70.9%およびスルホン酸モノマー29.1%。これは、524 g/e qの当量に相当する。蛍光X線(XRF)により測定したイオノマー中のヨウ素の含量は、0.30重量％である。このイオノマーは、X線分析により結晶性のピークが認められないので、非晶質である。

## 【0061】実施例8

13重量％に等しい量で実施例7のイオノマー量を含む架橋した多孔質膜の調製  
当量524 g/e qを有するイオノマー29.9 gを、メチルパーフルオロブチルエーテル(HFE 7100)433 gに溶解する。厚さ40 μm、0.2 μmの多孔性(平均孔径)および111 mgの重量を有し、内径60 mmを有するPTFEフレーム上にセットした多孔質のPTFE膜を浸漬するたのに、上記で得られたイオノマー溶液を用いる。膜を上記の溶液に浸漬し、それぞれの側

の面に沈積させる。次いで、膜を垂直に数秒間セットして、表面から過剰の浸漬溶液を除去し、100℃で5分間ストーブ中に置く。ストーブ中の過程を含む浸漬ステップを2回繰り返して、透明な膜を得る。

【0062】次いで、ルペロックス101(2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン)6.8 g、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ のビスオレフィン14.9 gおよびHFE 7100を63.9 g混合して得られた架橋剤の混合物1.6 mlを、膜のそれぞれの面に沈積させる；次いで混合物をHFE 7100で10倍容量に希釈する。空気で部分的に溶媒を蒸発させた後、蒸発によって架橋剤が除去されるのを防ぐように、2枚の圧縮板の間に膜を置き、密閉金属容器中に170℃で15分間入れる。架橋プロセスの後に、膜をフレームから取り出す。それは透明になり、429 mgの重量である。膜を実施例2に記載のようにして活性化する。次いで、膜を脱塩水中に85℃で1時間浸漬し続け、ストーブ中100℃で乾燥する。膜は128 mgの重量である。すなわち、それは膜重量(担持体+イオノマー)の13%に相当するイオノマー17 mgを含む。それは乾燥状態で白色となり、水で濡れると透明になる。

- － ガーレイ数：>232 s
- － 透水性：350 l/(h. m<sup>2</sup>. Atm)

## 【0063】実施例9

燃料電池における実施例8の膜の性能の決定

75℃で10 cm<sup>2</sup>の活性面積を有し、両電極において2.5絶対圧力の水素と空気で作動し、80℃で供給されたガスを加湿する燃料電池において、膜を試験する。0.7および0.6ボルトの電圧で測定した、送り出される電流密度はそれぞれ0.21 A/cm<sup>2</sup>および0.57 A/cm<sup>2</sup>である。

【0064】この膜は、より低いイオノマー含有量(比較実施例6の膜ではイオノマー含量は22%である)を有するのに、またガーレイ試験に基づけばガスに対して多孔質であるのに、試験された2つの電圧において、比較実施例6の膜のものに等しいかそれより高い電流密度を示す。従来技術によれば、燃料電池で膜が機能するためには、実質的なガス不透過性を保証しなければならない。それゆえ10,000より大きいガーレイ数を与えなければならないのに、上記の現象は驚くべきことである。本実施例の膜を燃料電池で用いて送り出された電流の密度は、作動条件の下で、極めて高いガーレイ数を有する比較実施例6のものよりも、膜がより良く挙動することを示している。それゆえ、作動条件の下、燃料電池で本実施例の膜は、実質的にガス不透過性である。

## 【0065】

【発明の効果】本発明の膜は、これを燃料電池用の膜として用いることにより、従来触媒毒とされてきたCOを含む水素でも燃料電池に供給されるガスとして用いるこ

とができ、しかも従来の膜より電極の寿命を長くすることができ、したがって、本発明の膜は、電気化学に

用される電極およびセパレーターを製造するのに用いることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	タームコード' (参考)
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B	1/06 A
H 0 1 M	8/10	H 0 1 M	8/10
// C 0 8 L	27:18	C 0 8 L	27:18

(72)発明者 アレッサンドロ、ジェルミ  
イタリア、20149 ミラノ、ヴィア マル  
カントニオ コロンナ 43

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA41 LA06 MA30 MB04  
MB09 MC28 MC29 MC30 NA10  
NA41 NA64 NA66 PA01 PB18  
PB66 PB67 PC80  
4F074 AA31 AA38 AA39 CE15 CE50  
CE84 DA08 DA13 DA49  
4J100 AC24P AC26P AC31P AC34R  
AC37P AE38P AE38Q AE39P  
BA02Q BA57Q BB03P BB12Q  
BB17P BC43Q DA38 JA43  
5G301 CA30 CD01  
5H026 AA06 BB01 BB03 BB10 EE18  
EE19 HH00 HH05 HH08